



**Ana Sofia Pereira dos Santos**

Licenciatura em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

## **Metanólise de óleo de soja em biodiesel através de um reactor de membrana**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, FCT/UNL

Co-orientadores: Doutora Maria Helena Casimiro, FCT/UNL

Prof.<sup>a</sup> Doutora Isabel Fonseca, FCT/UNL

Júri:

Presidente:	Prof. <sup>a</sup> Doutora Maria Madalena Alves Campos de Sousa Dionísio Andrade
Arguente:	Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos
Vogal:	Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Setembro, 2014**



Copyright © Ana Sofia Pereira dos Santos, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



## I. Agradecimentos

Ao Professor Doutor Joaquim Vital, um muito obrigado pela orientação neste trabalho. Pela disponibilidade, boa vontade e paciência para esclarecer todas as minhas dúvidas.

À Doutora Helena Casimiro, pela ajuda na caracterização das membranas e pelas sugestões dadas durante o decurso do trabalho experimental, o meu agradecimento.

À Professora Doutora Ana Maria Ramos e à Professora Doutora Isabel Fonseca um obrigado pelo apoio e simpatia demonstrada.

À D. Maria da Palma um muito obrigado pela simpatia e colaboração.

Aos meus colegas de laboratório pela ajuda e pelos conselhos dados durante a elaboração da parte experimental deste trabalho.

À minha família, em especial aos meus pais e ao meu irmão pelo todo o apoio e compressão que tiveram comigo durante todo o curso. Nos bons e nos maus momentos tiveram sempre uma palavra de incentivo e de coragem.

A todos os meus amigos que conheci durante o meu percurso académico na FCT-UNL, um muito obrigado por todo o apoio e amizade. Aos meus colegas de casa pela paciência e apoio nesta fase crucial.



## II. Resumo

Com o aumento das necessidades energéticas, bem como dos cada vez mais conhecidos efeitos nocivos dos combustíveis fósseis, tornou-se imperativo pesquisar e desenvolver alternativas sustentáveis e verdes a esses recursos. O biodiesel é considerado como o melhor substituto para o combustível diesel convencional de base petroquímica. A transesterificação de óleos vegetais revela-se como uma importante via de obtenção do biodiesel.

Na produção de biodiesel com catalisadores básicos homogêneos, como o hidróxido de sódio, deparamo-nos com um problema na hidrólise de triglicéridos, levando à formação de sabões e emulsões. Mesmo quando são usados reagentes secos, há formação de água devido à reacção do hidróxido com o álcool. Estes problemas podem ser solucionados com a utilização de catalisadores heterogêneos.

Este estudo incidiu na preparação de membranas catalíticas de álcool polivinílico (PVA) incorporadas com um catalisador heterogêneo sólido básico (óxido de cálcio) obtido de resíduos industriais (casca de ovo).

Caracterizaram-se as membranas catalíticas através da determinação da espessura, ângulos de contacto, grau de inchamento e espectroscopia de infravermelho.

As membranas de PVA foram testadas na metanólise de óleo de soja em reactor *batch* e reactor de membrana catalítica. Estudou-se o efeito da reticulação química e por irradiação gama, nas propriedades das membranas e na actividade catalítica.

**Palavras-chave:** Transesterificação, Reactor de membranas catalítico, Membranas compósitas de PVA, Óxido de cálcio, Casca de ovo, Reticulação química, Reticulação por irradiação gama.





### III. Abstract

With the increased energy needs, as well as increasingly known harmful effects of fossil fuels, it has become imperative to research and develop sustainable and green alternative to those resources. Biodiesel is considered to be the best substitute for conventional diesel fuel to the petrochemical basis. The transesterification of vegetable oils has revealed as an important means of obtaining biodiesel.

In biodiesel production with homogeneous basic catalysts such as sodium hydroxide, we are faced with the problem of the hydrolysis of triglycerides, leading to the formation of soaps and emulsions. Even when dry reagents are used, there is formation of water due to the reaction of the hydroxide with the alcohol. These problems can be solved with the use of heterogeneous catalysts.

This study focused on the preparation of catalytic membranes of polyvinyl alcohol (PVA) incorporated with a solid basic heterogeneous catalyst (calcium oxide) obtained from renewable industrial wastes (egg shell).

The catalytic membranes were characterized by determining the thickness, contact angle, degree of swelling and infrared spectroscopy.

PVA membranes were tested in the methanolysis of soybean oil in batch reactor and catalytic membrane reactor. The effect of cross linking by conventional chemical methods or by gamma irradiation on the membranes' properties and catalytic activity, was studied.

**Keywords:** Transesterification, Catalytic membrane reactor, composite PVA membranes, Calcium oxide, Egg shell, Chemical crosslinking, Crosslinking by gamma irradiation.



## IV. Abreviaturas

**ESC1-** Catalisador de óxido de cálcio proveniente de casca de ovo de galinha calcinada

**PVA-** Poli(álcool vinílico)

**DMF-**N,N-Dimetilformamida

**DMSO-** Dimetilsulfóxido

**FAME (fatty acid methyl ester)** - Ésteres metílicos de ácidos gordos

**FTIR** – Espectroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier



# Índice

I.	Agradecimentos .....	I
II.	Resumo .....	III
III.	Abstract .....	V
IV.	Abreviaturas.....	VII
V.	Indice de figuras .....	XI
VI.	Indice de tabelas.....	XIII
1.	Introdução .....	1
1.1.	Biocombustíveis.....	1
1.2.	Transesterificação .....	1
1.3.	Catálise Heterógenea.....	3
1.3.1.	Catalisadores básicos .....	4
1.3.2.	Catalisadores obtidos de resíduos industriais .....	4
1.4.	Membranas poliméricas compósitas.....	6
1.5.	Métodos de reticulação ( reticulação química e por irradiação gama) .....	7
1.6.	Reactores de membrana catalítica.....	7
1.7.	Definição de objectivos .....	9
2.	Materiais e métodos .....	11
2.1.	Síntese de membranas poliméricas heterogéneas .....	11
2.1.1.	Preparação do catalisador .....	11
2.1.2.	Preparação das membranas heterogéneas .....	12
2.2.	Codificação das membranas catalíticas.....	15
2.3.	Caracterização das membranas catalíticas .....	16
2.4.	Testes de actividade catalítica .....	18
2.4.1.	Em reactor de membrana.....	18
2.4.2.	Reacção de transesterificação em batch com membranas catalíticas .....	20
2.5.	Análise das amostras recolhidas.....	21
3.	Resultados e Discussão .....	23
3.1.	Caracterização das membranas catalíticas .....	23
3.1.1.	Efeito da reticulação .....	23
3.1.2.	Efeito da irradiação.....	25
3.2.	Testes Catalíticos .....	26
3.2.1.	Reacções em reactor de membrana .....	26
3.2.2.	Reacções em Batch .....	30
4.	Conclusões .....	37
5.	Bibliografia .....	39

<b>6. Anexos.....</b>	<b>43</b>
<b>Anexo A Programa MATLABM utilizado para a modelação cinética.....</b>	<b>43</b>
<b>Anexo B Reacções em batch com membranas catalíticas.....</b>	<b>46</b>
<b>Anexo C Determinação da densidade das membranas catalíticas.....</b>	<b>47</b>

## V. Índice de figuras

Figura 1.1-Reacção geral de transesterificação Fonte: Adaptado de [3] ....	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 1.2-Mecanismo reaccional da transesterificação Fonte: Adaptado de [6].....	2
Figura 1.3-Mecanismo da transesterificação catalisada com CaO [1].....	6
Figura 1.4-Mecanismo da reacção entre o PVA e o glutaraldeído Fonte:[27]...	<b>Error! Bookmark not defined.</b>
Figura 1.5- Reactor de membrana utilizado nos testes catalíticos .....	8
Figura 2.1-Membrana reticulada com 1,4-diisocianobutano .....	13
Figura 2.2-Montagem experimental da reacção de transesterificação em reactor de membrana. (1) e (2) controladores de caudal, (3) controlador de temperatura externo, (4) controlador de temperatura interno, (5) balão de alimentação e recolha (FAME), (6) balão com a solução de permeado, (7) e (8) bombas de pistão rotativo, (9) reactor de membrana, (10) balão de alimentação com metanol. ....	19
Figura 2.3-Reacção de transesterificação em reactor batch .....	20
Figura 3.1-Espectros de infravermelho de membranas a diferentes percentagens de reticulação .....	24
Figura 3.2- Espectros de infravermelho de membranas expostas a diferentes quantidades de irradiação.....	26
Figura 3.3- Transesterificação de óleo de soja em reactor de membrana a 60 °C. Perfil de rendimento das membranas não reticuladas. ....	27
Figura 3.4 - Transesterificação de óleo de soja em reactor de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana PVA_ES10_IS06.....	28
Figura 3.5- Transesterificação de óleo de soja em reactor de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana PVA_ES10_IS07.....	28
Figura 3.6- Transesterificação de óleo de soja em reactor de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana PVA_ES10_IS08.....	28
Figura 3.7 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVA_ES10_GA_06_24B1). ....	33
Figura 3.8 - Difusividade inicial (De0) dos reagentes com a dose de irradiação gama.....	34
Figura 3.9 - Variação do parâmetro $\alpha$ com a dose de irradiação gama. ....	34
Figura 3.10 - Variação do parâmetro $\gamma$ com a dose de irradiação gama.....	35
Figura 3.11- Difusividade inicial (De0) dos reagentes a dose de débito de irradiação gama.....	35
Figura 3.12- Variação do parâmetro $\alpha$ com a dose de débito de irradiação gama. ....	36
Figura 3.13 - Variação do parâmetro $\gamma$ com a dose de débito de irradiação gama.....	36
Figura B.1-Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVA_ES10_GA_06_4A2). ....	46
Figura B.2- Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVA_ES10_GA_06_5B1). ....	46
Figura B.3- Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVA_ES10_GA_06_12B1). ....	46





## VI. Índice de tabelas

Tabela 2.1-Reagentes utilizados no trabalho de investigação e as suas principais características .....	11
Tabela 2.2- Doses de irradiação de cada membrana .....	15
Tabela 2.3-Codificação das membranas preparadas neste trabalho experimental .....	16
Tabela 2.4-Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.....	21
Tabela 3.1-Resultados obtidos em algumas técnicas de caracterização das membranas reticuladas com 1,4-diisocianobutano .....	23
Tabela 3.2-Resultados obtidos em algumas técnicas de caracterização das membranas irradiadas com Co-60. ....	25
Tabela 3.3 - Valores calculados da actividade catalítica das membranas, expressa como velocidade de reacção máxima obtidos no reactor de membrana. ....	29
Tabela 3.4 - Valores da permeabilidade das membranas catalíticas. ....	30
Tabela C.1 - Determinação da densidade das membranas catalíticas. ....	47



# 1. Introdução

## 1.1. Biocombustíveis

O uso de produtos derivados de petróleo como fonte energética é uma prática actualmente comum. Em 2013 o consumo de petróleo foi de cerca de 90 milhões de barris por dia. Contudo a maior parte da sua produção está localizada somente em alguns países. Isto implica que o acesso à matéria-prima seja condicionado pelos interesses económicos destes países, variando o volume de produção e, consequentemente, o preço do produto com a sua situação político-económica. Esta instabilidade é extremamente prejudicial à economia dos países importadores, principalmente aos que se encontram em desenvolvimento e ainda estão muito dependentes do petróleo. Os problemas consequentes dessa dependência e o facto de ser conhecido que o petróleo é um recurso finito impulsionaram a procura de outras fontes energéticas alternativas.

O biodiesel, geralmente uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos, é considerado como o melhor substituto para o combustível diesel convencional de base petroquímica. O biodiesel é preparado através de uma reacção catalítica, conhecida como transesterificação entre triglicéridos e álcool, sendo o glicerol o subproduto da reacção (Figura 1.1) [1]. O destino do glicerol é um dos maiores problemas na produção de biocombustíveis, pois corresponde a cerca de 10% a 12% do produto final. Actualmente, a glicerina pode ser utilizada no fabrico de cosméticos, produtos alimentares e farmacêuticos [2].



Figura 1.1-Reacção geral de transesterificação. Fonte: Adaptado de [3].

## 1.2. Transesterificação

Como foi referido anteriormente a reacção utilizada para a produção de biodiesel é a transesterificação.

Os óleos mais estudados para a produção de biodiesel são os óleos de soja, girassol, palma, amêndoa, cevada e coco. A composição diversificada dos ácidos gordos presentes em cada óleo influencia as propriedades do biodiesel obtido. Os óleos vegetais usados são viáveis para a produção de biocombustíveis devido ao seu baixo custo e por reaproveitar resíduos [3].

A transesterificação ocorre preferencialmente com os álcoois de massa molecular reduzida como o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico, contudo o metanol e o etanol são os mais utilizados. O metanol é o mais utilizado devido ao seu baixo custo, grande disponibilidade e às suas vantagens físicas e químicas (polaridade, álcool de cadeia mais curta, reage rapidamente com o triacilglicerídeo e dissolve facilmente o catalisador básico). Além disso, permite a separação simultânea do glicerol [4].

A reação consiste em três reações reversíveis consecutivas, a conversão de triglicéridos a diglicéridos, diglicéridos para monoglicérido e de monoglicérido para ésteres e glicerol, como é possível observar na Figura 1.2 [5].

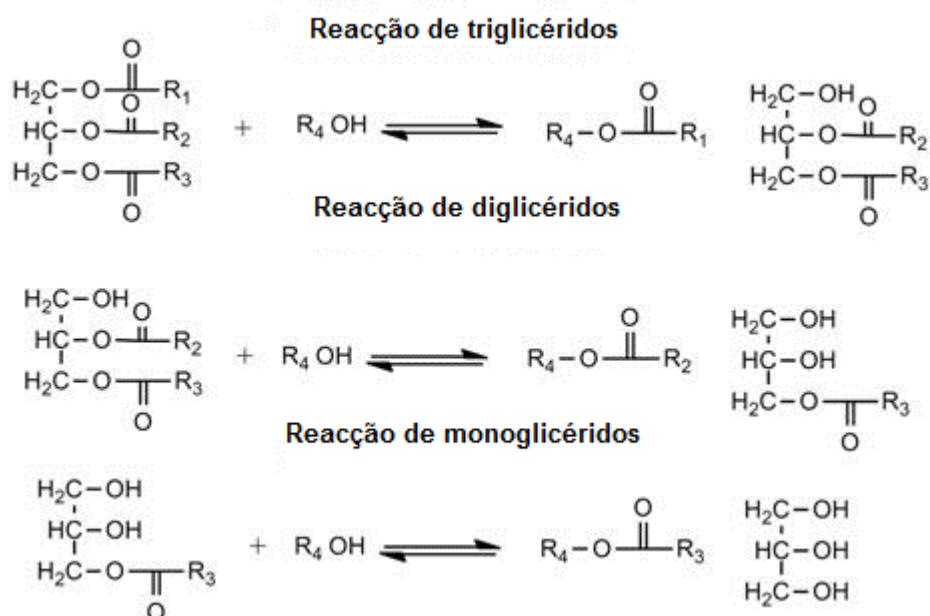


Figura 1.2-Mecanismo reaccional da transesterificação. Fonte: Adaptado de [6].

Todas as reacções são reversíveis, pelo que é necessário a utilização de um álcool em excesso estequiométrico ou a remoção de um dos produtos da reacção, de forma a provocar a deslocação do equilíbrio para a formação de ésteres. Quando se utiliza um excesso de álcool, a formação de ésteres é de pseudo-primeira ordem, enquanto que a reacção inversa é de segunda ordem, o que justifica um deslocamento do equilíbrio no sentido dos ésteres, uma vez que a velocidade de reacção neste sentido é muito superior à do sentido inverso [7]. Infelizmente, o alto consumo de álcool está associado a um aumento do custo de produção.

O consumo de álcool pode ser reduzido pelo uso de catalisadores ácidos ou alcalinos, os quais podem melhorar a velocidade da reacção e o rendimento em biodiesel [8].

O factor que mais influencia o rendimento em biodiesel é a temperatura, seguindo-se do tempo e da pressão, independentemente do álcool utilizado na transesterificação [9].

### 1.3. Catálise Heterógena

O biodiesel é convencionalmente produzido por transesterificação de catálise heterogénea, homogénea e enzimática. Também é possível a sua produção através de tecnologia de álcool supercrítico [10].

A transesterificação catalisada por enzimas é realizada a temperaturas moderadas (30-40°C), com rendimentos elevados, mas não é aplicada na produção de biodiesel. Devido aos elevados custos das enzimas e à sua desactivação, devido a impurezas presentes na alimentação a viabilidade comercial deste processo fica comprometida [11].

Os catalisadores homogéneos ácidos para a transesterificação tais como o ácido sulfúrico, clorídrico ou ácidos sulfónicos têm sido menos utilizados ao longo do tempo pois aumentam o tempo de reacção, necessitam de uma temperatura reaccional mais elevada e são de natureza corrosiva [8].

A catálise homogénea básica é a mais utilizada na transesterificação de óleos vegetais. Normalmente os catalisadores utilizados são bases fortes como hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, devido aos altos níveis de conversão atingidos nesse processo e aos baixos custos dos catalisadores. Contudo a sua utilização possui duas grandes limitações: a formação de sabões pela neutralização dos ácidos gordos livres presentes no óleo, os quais levam a complicações nas etapas de purificação do biodiesel dificultando a separação do catalisador o que por sua vez leva à consequente contaminação do biodiesel [12].

Para reduzir os problemas relacionados com o uso de catalisadores homogéneos optou-se pela utilização de catalisadores heterogéneos tais como zeólitos, óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, polímeros com catalisadores suportados. Sabe-se que alguns óxidos metálicos (como os de chumbo, magnésio e zinco) catalisam a reacção mas actuam seguindo o mecanismo da catálise homogénea, formando sabões dos metais [13]. Assim, o uso de catalisadores heterogéneos permite um processo mais verde para a produção de biodiesel. Além disso, a utilização de catalisadores heterogéneos permite a concepção de um processo contínuo, eficiente e melhorar a economia da produção de biodiesel [14].

### 1.3.1. Catalisadores básicos

Os catalisadores básicos sólidos são amplamente aplicados na síntese de biodiesel por causa da sua elevada actividade comparativamente aos catalisadores sólidos ácidos. Os seus centros activos são produzidos pela remoção de água ou  $\text{CO}_2$  por calcinação, a natureza dos centros activos depende da temperatura da calcinação [15].

Os catalisadores básicos utilizados na catálise heterogénea, para a produção de biodiesel, podem ser catalisadores sólidos como  $(\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ , zeólito HY e zeólito X) ou enzimas (*Pseudomonas fluorescens*, *Rhizopus Oryzae*, *Candida rugosa* and *Pseudonas cepacia*) [16].

Recentemente foram efectuados estudos sobre catalisadores básicos heterogéneos, nomeadamente óxido de cálcio, óxido de estrôncio, óxidos mistos e hidrotalcites. Contudo o óxido de cálcio é o mais estudado devido à sua alta actividade, condições de trabalho moderadas, temperaturas baixas e pressão atmosférica, baixo custo e elevada capacidade de reutilização. Uma das principais razões é o facto de ser um catalisador de fácil acesso. Pois pode ser obtido através de casca de ovo ou de cascas de moluscos [17].

### 1.3.2. Catalisadores obtidos de resíduos industriais

Com o intuito de tornar a produção de biodiesel mais sustentável, procurou-se catalisadores heterogéneos provenientes de resíduos sólidos renováveis.

Dependentemente do tipo de óleo utilizado existem diferentes resíduos que podem ser utilizados como catalisadores. Recentemente, vários catalisadores heterogéneos originários de materiais renováveis têm sido estudados para a conversão de óleos para biodiesel e estes são *Musa balbisiana Colla*, resíduos de concha de *T. striatula*, resíduos de mexilhão de água doce, carapaça de tartaruga, casca de berbigão, resíduos de escama de peixe, resíduos de casca de caranguejo de lama, resíduos industriais de casca de ovo, caracol *Ampullariidae* e *Meretrix meretrix*, restos de ossos de animais, casca de camarão, *Pomacea sp.* shell, e concha de ostra [18].

A maior parte dos catalisadores produzidos através destes resíduos são recursos baratos de  $\text{CaO}$  tornando-se assim catalisadores de baixo custo para a produção de biodiesel. A sua disponibilidade, biodegradabilidade e o facto de se proteger o ambiente pelo aproveitamento de resíduos industriais, são motivos favoráveis para a utilização destes catalisadores em larga escala.

Os resíduos de conchas de ostras, cascas de ovos e escamas de peixe foram avaliados como catalisadores eficientes na conversão de óleo de soja em ésteres metílicos. A transesterificação catalisada com casca de ovo tem um rendimento médio de 95%, [18] sendo que quando se utiliza a casca de ovo de pato o rendimento é de 92% e que na utilização de casca de ovo de galinha o rendimento é de 94% [19]. Assim embora os estudos não sejam coerentes sabe-se que utilizando a casca de ovo de galinha a conversão é superior a quando se utiliza a casca de ovo de pato.

A casca de ovo pesa cerca de 10% da massa total de ovo de galinha (cerca de 60 g) e é um dos resíduos sólidos mais significativos da indústria alimentar. Na China, por exemplo, estima-se que são anualmente gerados cerca de 4 milhões de toneladas deste tipo de resíduos e com tendência a aumentar [20].

Para obter o catalisador sólido altamente ativo e reutilizável é, simplesmente necessário proceder à calcinação cascas de ovos [21].

Uma temperatura de calcinação maior aumenta o grau de decomposição de  $\text{CaCO}_3$  e para temperaturas superiores a  $900^\circ\text{C}$  a decomposição de  $\text{CaCO}_3$  em  $\text{CaO}$  é completa no processo de calcinação [22].

Para além da calcinação e de ser necessário ter cuidado para evitar a sua lixiviação para o biodiesel, a presença de água e influência de ácidos gordos livres (FFA) têm de ser considerados para a aplicação do catalisador básico. Os centros activos do  $\text{CaO}$  podem ser desactivados por dióxido de carbono e água presente na atmosfera. Após dez dias de exposição ao ar ambiente, o  $\text{CaO}$  activado é totalmente transformado em  $\text{Ca(OH)}_2$ , sem quaisquer vestígios do óxido de cálcio. Este facto pode ser compensado utilizando um tratamento térmico para re-activação do catalisador de forma a remover os grupos hidróxido que funcionam como espécies de envenenamento e, também, impedindo que o catalisador entre em contacto com o ar [23].

O mecanismo de reacção para a transesterificação catalisada  $\text{CaO}$  tem sido estudado por vários investigadores. Tal como descrito na figura 1.3, é o ião metóxido que está ligado à superfície do catalisador que ataca o carbono do carbonilo da molécula de triglicérido (1). Isto resulta na formação de um intermediário tetraédrico (2). Em seguida, o intermediário é rearranjado para formar um anião diglicérido e um mole de éster metílico (3). O anião é então estabilizado por um protão a partir da superfície do catalisador para formar diglicérido e ao mesmo tempo regenera o catalisador. O ciclo continua até que todos os três centros de carbonilo do triglicerídeo sejam atacados pelos iões metóxido de forma a dar um mole de glicerol e três moles de ésteres metílicos. Digliceróxido de cálcio, um composto formado a partir da reacção entre o óxido de cálcio e de glicerol, também tem sido reconhecido como um catalisador [1].

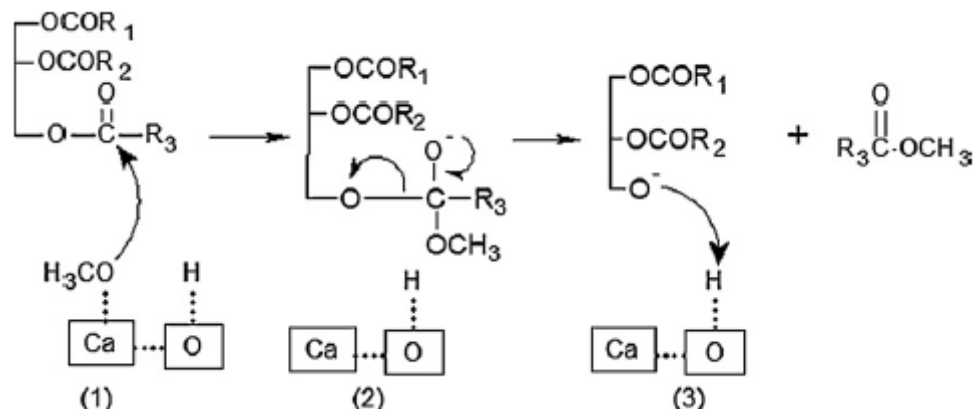


Figura 1.3-Mecanismo da transesterificação catalisada com CaO.Fonte: [1].

#### 1.4. Membranas poliméricas compósitas

Uma membrana pode ser definida como uma interfase entre duas fases que actua como uma barreira selectiva [24].

O funcionamento das membranas catalíticas poliméricas de PVA é baseado na interacção entre o reagente alvo e os grupos funcionais do polímero. Na produção de biodiesel por meio deste tipo de membrana catalítica, glicerol e metanol são capazes de formar ligações de hidrogénio com os grupos OH do PVA, podendo ser continuamente removidos da mistura durante a reacção. Neste caso, a separação é realizada à pressão atmosférica [8].

Uma membrana que incorpora catalisador em que o este está imobilizado na matriz polimérica é geralmente conhecida como uma membrana cataliticamente activa. A membrana cataliticamente activa combina reacção e a separação numa única etapa, a realização do conceito de separação reactivo; por este motivo, o rector de membrana é conhecido como um reactor de separação.

Uma das vantagens das membranas poliméricas é a possibilidade de um ajuste fino das concentrações de reagentes nas proximidades dos centros activos do catalisador. Quando um catalisador heterogéneo é incorporado numa matriz de polímero, um meio polimérico bem escolhido pode regular a adsorção selectiva de reagentes e produtos com um efeito benéfico sobre o desempenho do catalisador. O PVA é um polímero atractivo, uma vez que tem uma elevada hidrofília, boa estabilidade térmica e as boas propriedades mecânicas [25].

As membranas catalíticas utilizadas para a produção de biodiesel podem ser divididas em duas categorias: membranas com catalisador não integrado e membranas com catalisador integrado. As membranas poliméricas aplicadas à produção de biodiesel são geralmente utilizadas como membranas cataliticamente activas (MCA), ou seja, o catalisador está imobilizado na matriz polimérica [8].



### 1.5. Métodos de reticulação ( reticulação química e por irradiação gama)

Neste estudo foram testados dois tipos de reticulação. Reticulação química utilizando o 1,4-diisocianobutanato e reticulação por irradiação gama com glutaraldeído, utilizando cobalto 60.

A reticulação química é um método muito versátil para criar e modificar polímeros, onde as propriedades físicas e químicas podem ser melhoradas, tais como a estabilidade mecânica, térmica e química. Esta técnica é geralmente menos dispendiosa e mais rápida do que o desenvolvimento de novos monómeros ou de outras vias de polimerização [26].

Na produção de biodiesel, o aumento da reticulação pode reduzir o grau de inchamento da membrana em óleo e metanol, reduzindo assim o rendimento de biodiesel porque óleo e metanol são impedidos de se difundirem dentro da membrana durante a reacção catalítica [8].

As membranas quimicamente reticuladas são baseadas na reacção entre o agente de reticulação e os grupos hidroxilo do PVA. Há uma grande variedade de agentes de reticulação para o PVA, tal como o ácido maleico, o formaldeído e glutaraldeído. Os modos de reacção intramoleculares ou intermoleculares podem ser ajustados por agentes de reticulação específicos e / ou condições operacionais. Recentemente o glutaraldeído tem ganho maior visibilidade como agente reticulante devido a não ser necessário tratamento térmico para a reacção [27].

As técnicas de radiação, devido a não ser necessário um iniciador e ser um processo de fácil controlo, são ferramentas adequadas para a síntese de hidrogéis [28]. Introduzindo redes de reticulação em polímeros biodegradáveis melhora as propriedades mecânicas e retardada de hidrólise do polímero [29].

No caso de polímeros, a irradiação  $\gamma$  pode causar um aumento, por reticulação, ou uma diminuição (cisão de cadeia, degradação) do peso molecular. Estes efeitos indesejáveis dependem da estrutura dos polímeros, a dose aplicada, as condições de ensaio ou a presença de aditivos [30].

As propriedades dos géis formados, em particular, o inchamento e a permeabilidade, dependem da concentração do polímero e a dose de irradiação: em geral, a densidade de reticulação aumenta com o aumento da concentração de polímero e da dose de radiação [31].

### 1.6. Reactores de membrana catalítica

De acordo com a IUPAC, um reactor de membrana é definido como um dispositivo que combina a reacção e a separação num único passo. Além da separação, um reactor de membrana aumenta a selectividade e o rendimento da reacção [8].



*Figura 1.4- Reactor de membrana utilizado nos testes catalíticos*

O reactor de membrana catalítica é uma nova tecnologia para a produção de biodiesel. Esta tecnologia pode oferecer uma alternativa para superar as limitações comuns decorrentes de processos de produção de biodiesel convencionais. As vantagens deste são:

- ✓ *Processo ambientalmente amigável:* por causa do seu baixo consumo de energia. A transesterificação num reactor catalítico de membrana é realizada sob condições de operação normais, segundo a literatura a temperatura da reacção mais elevada é de 70°C;
- ✓ *Custo de investimento menor:* Num reactor de membrana catalítica, os processos de separação e de catálise estão combinados em uma só operação. A integração destes processos num reactor catalítico reduz o número de passos de processamento, o que implica uma redução do custo de investimento;
- ✓ *A superação da limitação causada por equilíbrio químico:* A reacção de transesterificação é uma reacção reversível que pode nunca chegar a 100% de conversão. Ao contrário de outros métodos convencionais, o reactor de membrana catalítica é capaz de conduzir a reacção de transesterificação com uma conversão superior pois remove os produtos a partir da mistura reaccional.
- ✓ *Cumprir com as normas internacionais:* De todos os métodos de purificação de biodiesel relatados, a tecnologia de separação por membranas tem confirmado ser uma tecnologia promissora que pode produzir e purificar o biodiesel de alta qualidade atendendo aos padrões internacionais [8].

## 1.7. Definição de objectivos

Este trabalho tem como objectivo avaliar o desempenho das membranas de PVA carregadas com óxido de cálcio proveniente de casca de ovo de galinha, como catalisadores básicos sólidos, na transesterificação de óleo de soja com metanol. Avaliando os efeitos da carga de sólidos e do balanço hidrofílico / hidrofóbico nas propriedades de sorção e transporte das membranas, pretende-se otimizar a reticulação da matriz de polímero, através da reticulação química e da reticulação por irradiação gama.



## 2. Materiais e métodos

A seguinte tabela apresenta todos os reagentes utilizados neste trabalho com a respectiva fórmula molecular, peso molecular, fabricante e número de CAS.

*Tabela 2.1-Reagentes utilizados no trabalho de investigação e as suas principais características*

Reagentes	Formula molecular	Peso molecular (g/mol)	Fabricante	CAS
<b>Poli(álcool vinílico)</b>	$(-C_2H_4O)_n$		ALDRICH	9002-89-5
<b>Dimetilsulfóxido</b>	$(CH_3)_2SO$	78,13	MERCK	67-68-5
<b>N,N-dimetilformida</b>	$HCON(CH_3)_2$	73,09	Sigma-Aldrich	68-12-2
<b>Glutaraldeído</b>	$C_5H_8O_2$	100,11	Fluka	111-30-8
<b>Metanol</b>	$CH_4O$	32,04	Valente e ribeiro	67-56-1
<b>Undecano</b>	$C_{11}H_{24}$	156,31	Sigma-Aldrich	1120-21-4
<b>Acetona</b>	$C_3H_6O$	58,08	Sigma-Aldrich	67-64-1
<b>Óleo de soja</b>	$C_{18}H_{34}O_2$		Olisoja	
<b>Anidrido acético</b>	C	102,1	MERCK	108-24-7
<b>Álcool benzílico</b>	$C_7H_8O$	108,14	Fluka	100-51-6
<b>1,4-Diisocianatobutano</b>	$C_6H_8N_2O_2$	140,14	Fluka	4538-37-8

O catalisador, CaO, foi produzido em laboratório por calcinação de cascas de ovo de galinha.

### 2.1. Síntese de membranas poliméricas heterogêneas

#### 2.1.1. Preparação do catalisador

O catalisador utilizado na preparação das membranas é o óxido de cálcio proveniente de casca de ovo de galinha finamente moída e posteriormente calcinada em forno tubular sob corrente de azoto seco (180 mL/min), com um programa de 5°C/mim até aos 900°C patamar a 900°C durante 4 horas e arrefecimento a 5°C/mim até à temperatura ambiente. Este catalisador será designado por ESC1.

Para a reactivação do catalisador efectuou-se uma calcinação sob corrente de azoto seco, a 5°C até 600°C, mantendo se esta temperatura durante 3 horas.

### 2.1.2. Preparação das membranas heterogêneas

Foram produzidas membranas de duas formas distintas, dependendo do reticulante a usar. Contudo a solução de PVA utilizada foi a mesma para ambos os casos. Inicialmente preparou-se 500 ml de uma solução (1:1) de DMSO / DMF. À qual foram adicionados peneiros moleculares com o objectivo a secar a solução, pois o PVA é higroscópico. Os peneiros foram activados na mufla durante 30 minutos a 300°C. Preparou-se uma solução de PVA a 8%, logo foi necessário pesar 40g, que foi ainda seco na estufa de vácuo, a 50°C, durante 24h de forma a garantir a ausência de água. O PVA foi dissolvido na solução DMSO/DMF, num Erlenmeyer com agitação, agitador magnético, a 80°C. As membranas são formadas por PVA a 8%, catalisador ESC1 com diferentes cargas e o reticulante.

#### **Membranas não reticuladas**

Para produzir as membranas não reticuladas utilizou-se a solução previamente preparada de PVA a 8% de forma a possuir 1,6 g de PVA dissolvido, à qual foi adicionado 0,42 g de ESC1 e 0,6 g de ESC1 para preparar membranas catalíticas como 15% e 20% de carga de catalisador, respectivamente. A solução de PVA com o catalisador foi mantida a 50°C durante 4 horas, sob agitação magnética, de forma a evaporar os solventes presente na solução e a aumentar a viscosidade. revestiu-se um disco poroso de poliétersulfona com a mistura viscosa, cobriu-se com um segundo disco de poliétersulfona e colocou-se o conjunto em metanol seco para provocar a inversão de fase, e substituir o DMSO/DMF por metanol, nos volumes livres do polímero.

#### **Reticulação química**

Para as membranas com reticulação química (1,4-diisocianobutano), prepararam-se soluções de 25 mL com 8% (p/p) de PVA, às quais foram adicionados 0,22g de ESC1, Homogeneizou-se a solução com agitação moderada, de forma a evitar a formação de espuma, durante uma hora.

$$m_{cat} = m_{PVA} \times \%carga$$

Em seguida, as soluções foram colocadas num banho refrigerado de forma que a temperatura fosse preferencialmente de 2°C. Adicionou-se então 180µL, 210 µL e 240 µL de 1,4-diisocianatobutano para preparar as membranas com reticulação de 6%, 7% e 8%, respectivamente.

Para a determinação do volume de 1,4-diisocianobutano admitiu-se que cada mole de 1,4-diisocianobutano reage com 2 grupos hidroxilo, isto é, 2 moles de álcool vinílico (monómero do PVA), segundo as seguintes equações:

$$n_{IS} = \left( \frac{n_{AV} \times \%Ret}{2} \right)$$

$$m_{IS} = PM_{IS} \left( \frac{m_{AV} \times \%Ret}{PM_{AV} \times 2} \right)$$

$$V_{IS} = \frac{m_{IS} \times pureza_{IS}}{\rho_{IS}}$$

Onde  $n_{IS}$  e  $n_{AV}$  são, respectivamente, o número de moles de 1,4-diisocianatobutano e de álcool vinílico,  $PM_{IS}$  e  $PM_{AV}$  são, respectivamente, o peso molecular do 1,4-diisocianatobutano e de álcool vinílico,  $\%Ret$  é a percentagem de reticulação,  $pureza_{IS}$  a pureza da solução de 1,4-diisocianatobutano e  $\rho_{IS}$  a densidade de 1,4-diisocianatobutano.

Colocaram-se novamente sob agitação moderada cerca de 30 segundos, seguidamente transferiram-se as soluções para placas de petri de vidro sendo estas tapadas de forma a evitar o contacto com ar. Por fim deixou-se completar a reticulação por 24 horas, à temperatura ambiente. Posteriormente as membranas foram submersas em metanol seco de forma a provocar a inversão de fase (Figura 2.1).



Figura 2.1-Membrana reticulada com 1,4-diisocianobutano

## Reticulação por irradiação gama

O reticulante, glutaraldeído, foi preparado de forma a não conter água, que desactiva o catalisador. O glutaraldeído inicialmente encontra-se em solução aquosa de 5,6 M. Por isso dissolveu-se o glutaraldeído em DMSO e evaporou-se a água no evaporador rotativo, a 80°C durante 1 hora sob vácuo. À solução orgânica resultante foram, ainda, adicionados peneiros moleculares activados de forma a garantir que o reticulante se encontra seco.

Para as membranas reticuladas por irradiação química prepararam-se soluções de 12,5 mL com 8% (p/p) de PVA, às quais foram adicionados 0,11g de ESC1. Homogeneizou-se a solução com agitação moderada, de forma a evitar a formação de espuma, durante uma hora.

$$m_{cat} = m_{PVA} \times \%carga$$

A esta solução foram adicionados 0,32 mL da solução de glutaraldeído, para determinar o volume de solução a admitiu-se que cada mole de glutaraldeído reage com 4 grupos hidroxilo, isto é, 4 moles de álcool vinílico (monómero do PVA), segundo as seguintes equações:

$$n_{GA} = \left( \frac{n_{AV} \times \%Ret}{4} \right)$$

$$m_{GA} = PM_{GA} \left( \frac{m_{AV} \times \%Ret}{PM_{AV} \times 4} \right)$$

$$V_{GA} = \frac{m_{GA}}{\rho_{GA}}$$

Adicionou-se o glutaraldeído à suspensão de catalisador na solução de PVA em DMSO/DMF e transferiu-se a mistura para uma caixa de petri de vidro. Esta foi aquecida a 40°C, durante 3 horas com o objectivo de aumentar a viscosidade, após o que se cobriu com metanol permitindo a inversão de fase. A reticulação com glutaraldeído deve ocorrer em meio ácido e neste caso o catalisador utilizado, CaO, é um catalisador alcalino pelo que foi necessário irradiar as membranas [32].

As membranas possuem a mesma composição química e foram sujeitas a diferentes doses e débitos de dose de irradiação gama.



Tabela 2.2- Doses de irradiação de cada membrana

Amostra	Dose (kGy)	Débito de dose (kGy/h)	Tempo de irradiação (h)
<b>2 kGy_0,4 kGy/h</b>	2	0,4	5
<b>4 kGy_0,4kGy/h</b>	4	0,4	10
<b>9 kGy_0,4kGy/h</b>	9	0,4	22,5
<b>4 kGy_0,9 kGy/h</b>	4	0,9	4,44

A irradiação das membranas decorreu na Unidade de Tecnologias de Radiação (UTR), uma instalação semi-industrial de irradiação contínua, localizada no Campus de Sacavém do Instituto Tecnológico e Nuclear. Esta instalação dispõe de uma fonte radioactiva de Cobalto 60, Precisa 22 (Graviner, Lda, UK -1971), que em Novembro de 2010 possuía uma actividade de 7 kCi.

## 2.2. Codificação das membranas catalíticas

Com o intuito de simplificar a designação, e consequente identificação, conferiu-se com código a cada membrana concebida. Para o efeito da carga um código do tipo “PVA\_ESZZ” em que ZZ corresponde a percentagem de carga de catalisador face à quantidade de PVA expressa em moles de álcool vinílico. Para as membranas estudadas relativamente ao efeito da reticulação um código “PVA\_ES10\_XXaa” em que XX corresponde ao agente reticulante utilizado e aa corresponde à percentagem de reticulação à quantidade de PVA expressa em moles de álcool vinílico. Para as membranas que foram submetidas a tratamento de irradiação gama adicionou-se o código “PVA\_ES10\_Xxaa\_y\_d” em que y corresponde à dose de irradiação e d ao débito de dose de irradiação gama aplicada a cada membrana. A tabela 2.3 resume esta codificação.

*Tabela 2.3-Codificação das membranas preparadas neste trabalho experimental*

	<b>Código</b>	<b>Carga</b>	<b>Reticulante</b>	<b>Reticulação (química)</b>	<b>Irradiação (kGy)</b>
<b>Efeito da carga</b>	PVA_ES15	15	-	-	-
	PVA_ES20	20	-	-	-
<b>Efeito da reticulação</b>	PVA_ES10_IS06	10	1,4-Diisocianatobutano	6%	-
	PVA_ES10_IS07	10	1,4-Diisocianatobutano	7%	-
	PVA_ES10_IS08	10	1,4-Diisocianatobutano	8%	-
<b>Efeito da irradiação</b>	PVA_ES10_GA_06_4_0,9	10	Glutaraldeído	6%	4
	PVA_ES10_GA_0,6_2_0,4	10	Glutaraldeído	6%	2
	PVA_ES10_GA_06_4_0,4	10	Glutaraldeído	6%	4
	PVA_ES10_GA_06_9_0,4	10	Glutaraldeído	6%	9

## 2.3. Caracterização das membranas catalíticas

### **Espessura das membranas**

A espessura das membranas foi medida com recurso a um micrómetro com uma precisão de 0,001 mm (Braive Instruments, S.A.). Para cada membrana realizaram-se 10 medições em diferentes locais da superfície e determinou-se a espessura por média aritmética.

### **Ensaio de inchamento (*Swelling*)**

O comportamento do inchamento de qualquer rede polimérica depende da natureza do polímero, da compatibilidade entre o polímero e o solvente e do grau de reticulação.

A cinética de inchamento dos hidrogéis depende de limitações de transferência de massa, de permuta iónica e interacção iónica. A transferência de massa pode ser classificada como controlada por difusão (Fickiana) ou controlada por relaxação (não Fickiana). Quando a difusão no hidrogel ocorre mais rapidamente que a relaxação das cadeias de polímero, as cinéticas de inchamento são designadas de cinética controlada por difusão. A cinética controlada por relaxação ocorre quando a difusão no hidrogel ocorre mais lentamente do que a relaxação das cadeias poliméricas [33].

Para calcular a percentagem de inchamento relativamente ao peso seco das membranas, foi necessário secar as membranas em estufa de vácuo a 80°C, durante 36 horas. Em seguida imergiu-se uma amostra, previamente pesada, de cada membrana, em 20 mL do solvente. Testou-se o inchamento em água, óleo de soja e metanol seco durante 24 horas à temperatura

ambiente. Após este período, prensaram-se as amostras com papel absorvente para retirar o excesso de solvente e pesaram-se novamente.

A percentagem de inchamento (S), foi calculado do seguinte modo:

$$S = \frac{m_d - m_w}{m_w} \times 100$$

Onde  $m_w$  é a massa inicial (ou massa seca) do polímero e  $m_d$  é a massa do polímero após equilíbrio com a substância líquida.

### **Ângulos de contacto**

Para determinar os ângulos de contacto, utilizou-se um goniómetro com o respectivo software (CAM100 série 110057), que captura 10 imagens sucessivas, intercaladas por 10 microsegundos, de uma gota de água mili-Q depositada sobre uma amostra de membrana. O software determina o ângulo de contacto,  $\theta$ , medindo o ângulo formado pela intersecção da recta base da superfície da membrana com a recta tangente à gota.

Para preparar as amostras das membranas, espalhou-se 2 a 3 gotas de cada solução de PVA em lâminas, já com catalisador e com o agente reticulante adicionado. Deixaram-se estas em repouso durante 48 horas, de modo a que as gotas sequem e reticulem, de forma a criarem um filme sobre a lâmina.

### **Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)**

FTIR é uma técnica analítica, que apresenta uma boa sensibilidade e uma grande simplicidade na preparação da amostra.

A análise por espectroscopia de infravermelho (IV) baseia-se no princípio de que todas os grupos funcionais e ligações atómicas de uma molécula têm modos de vibração associados a uma frequência específica. Intuitivamente, estas frequências situam-se na região do infravermelho do espectro electromagnético, ou seja, entre 4000 a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Quando um feixe de radiação IV incide numa amostra, esta absorve tal radiação nas frequências que correspondem às frequências vibracionais dos grupos funcionais ou ligações atómicas, mas transmitem todas as outras frequências. Um espectrofotómetro de IV mede, então, as frequências transmitidas e gera um gráfico da energia transmitida em função da frequência, também denominado por espectro de IV [34].

O espectro de infravermelhos de qualquer composto é conhecido por expressar uma única “impressão digital”, e esta característica permite que a espectroscopia de infravermelho seja

utilizada na classificação de diferentes amostras ou identificação de amostras desconhecidas [35] .

Todas as amostras foram analisadas por esta técnica, contudo como as amostras de membrana que dispunha estavam em pedaços com uma dimensão bastante reduzida, optou-se pelo método da pastilha de KBr em modo de transmissão. Inicialmente transformou-se a membrana em pó, através de adição de azoto líquido, manteve-se em estufa de vácuo a 80°C, durante 20h. Após este tratamento e juntamente com uma porção de KBr fez-se uma pastilha por prensagem. Sendo esta pastilha composta por 100 mg de KBr e 1 mg da amostra a analisar. A pastilha foi novamente para a estufa de vácuo a 80°C, durante 20h de forma a garantir que não possuía vestígios de água. O transporte das pastilhas foi efectuado num exsiccador. A pastilha foi analisada espectrofotómetro (FTIR Spectrometer Spectrum 1000 da PERKIM-ELMER) e com a ajuda do programa associado representaram-se os espectros.

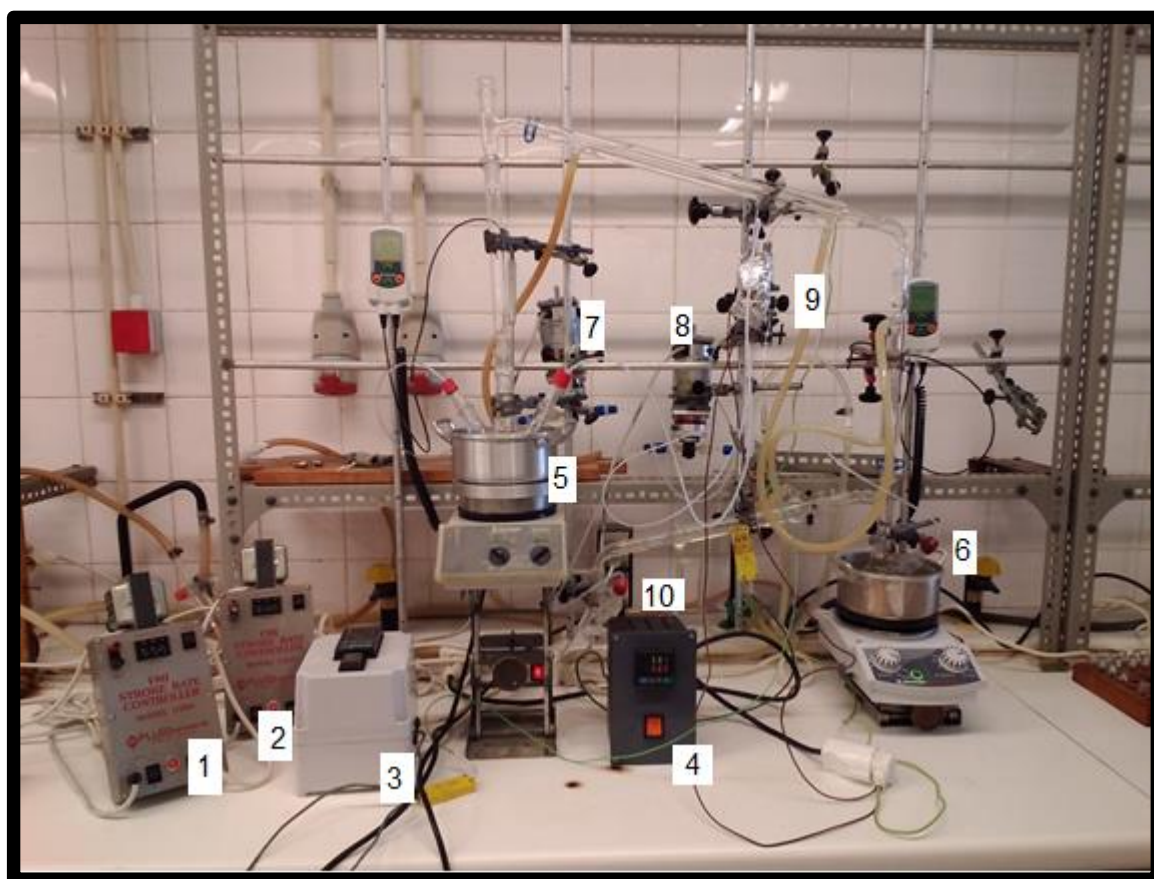
## 2.4. Testes de actividade catalítica

### 2.4.1. Em reactor de membrana

Procedeu-se a testes catalíticos em reactor de membrana. As membranas foram cortadas em forma de discos, coladas previamente sobre discos porosos de poliétersulfona hidrofílica para evitar rupturas da matriz polimérica e seguidamente coladas entre dois discos de aço inox perfurados.

A montagem experimental é mostrada na figura 2.2. Para realizar esta reacção, carregou-se o balão (5) com 75 mL de óleo de soja e 15 mL de undecano (padrão interno para a cromatografia gasosa), o qual foi montado em circuito fechado com uma das câmaras do reactor de membrana. A outra câmara foi ligada, também em circuito fechado, com uma montagem de destilação, ligando-se a entrada ao balão de destilado (10) onde são introduzidos 50 mL de metanol seco e a saída ao balão do resíduo (6). Iniciou-se a agitação e o aquecimento da mistura no balão (5) a 100 °C. No balão (6), juntou-se 50 mL de metanol seco e 1 mL de álcool benzílico (padrão interno). Iniciou-se a agitação e o aquecimento da mistura no balão (6) a 120 °C, de forma a iniciar a destilação do metanol no balão do resíduo. De seguida, iniciou-se a circulação das misturas em ambos os circuitos, assegurada por bombas de pistão rotativo FMI LAB PUMP MODEL RHV – FLUID METERING, INC., controladas por controladores de caudal FMI STROKE RATE CONTROLLER MODEL V200 – FLUID METERING, INC. Em simultâneo aqueceu-se o reactor de membrana até aos 58 °C, a uma velocidade gradual de modo a evitar o overshooting, sendo o aquecimento controlado por um controlador de temperatura RKC INSTRUMENT INC. – REX-C1000 ligado a um termopar do tipo K inserido na câmara do óleo; para evitar o sobreaquecimento da fita utilizou-se um controlador externo ao reactor RKC INSTRUMENT INC.

– REX-P48, usando também um termopar do tipo K colocado sobre a superfície externa do reactor. Considera-se o início da reacção quando a temperatura do reactor atinge os 55 °C; recolhem-se as amostras periodicamente, sendo as 4 primeiras a 5, 15, 30, 60 minutos, sendo as restantes tiradas de hora a hora. Retiraram-se dois tipos de amostras, as amostras do balão contendo o óleo de soja (ésteres) e as amostras que provêm do metanol (glicerol), sendo que na primeira retira-se 100 microlitros de óleo para um eppendorf e junta-se 900 µL de acetona. Na outra amostra, retirou-se 100 microlitros da mistura com metanol e junta-se 800 µL de anidrido acético, que são conduzidas à estufa durante 2 horas, a 80°C, de forma a ser possível quantificar o glicerol presente na amostra. Após a recolha as amostras foram analisadas em cromatografia gasosa.



*Figura 2.2-Montagem experimental da reacção de transesterificação em reactor de membrana. (1) e (2) controladores de caudal, (3) controlador de temperatura externo, (4) controlador de temperatura interno, (5) balão de alimentação e recolha (FAME), (6) balão com a solução de permeado, (7) e (8) bombas de pistão rotativo, (9) reactor de membrana, (10) balão de alimentação com metanol.*

#### 2.4.2. Reacção de transesterificação em batch com membranas catalíticas

Efectuaram-se ensaios da reacção de transesterificação em *batch*, com o intuito de determinar o efeito da irradiação gama sobre a reticulação da membrana. A montagem experimental é mostrada na figura 2.3.

Para iniciar a reacção introduziu-se no balão 120 mL de metanol seco, 5 mL de undecano (padrão interno), a membrana cortada em forma de disco com cerca de 5 mm, aqueceu-se a mistura até 60°C e adicionou-se 5 mL de óleo de soja.

Considera-se o início da reacção quando se introduziu o óleo de soja no reactor. As amostras foram recolhidas periodicamente, sendo na primeira hora de 5 em 5 minutos, na segunda hora de 30 em 30 minutos e a partir da terceira hora a cada 60 minutos. As reacções tiveram uma duração de 9 horas, com agitação de 375 rpm. As amostras foram também analisadas em cromatografia gasosa.



Figura 2.3-Reacção de transesterificação em reactor batch

## 2.5. Análise das amostras recolhidas

As amostras recolhidas em cada reacção foram analisadas por cromatografia gasosa (GC) utilizando-se um cromatógrafo Konik HRGC 5000-B equipado com um detector de ionização de chama, FID (*Flame Ionization Detector*), e uma coluna BGB-1 (poli-dimetilsiloxano) de 30 m de comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. Na Tabela 2.4 apresenta-se o programa de temperatura utilizado, sendo a temperatura do injector de 200 °C e a temperatura do detector de 350 °C.

*Tabela 2.4-Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.*

<b>Parâmetro</b>	<b>Valor</b>
<b>Temperatura inicial</b>	100°C
<b>Isotérmica 1</b>	2 min
<b>Velocidade de aquecimento</b>	10°C/ min
<b>Temperatura intermédia</b>	140°C
<b>Isotérmica 2</b>	0 min
<b>Velocidade de aquecimento</b>	20°C/min
<b>Temperatura final</b>	320°C





### 3. Resultados e Discussão

#### 3.1. Caracterização das membranas catalíticas

##### 3.1.1. Efeito da reticulação

Para o estudo do efeito da reticulação na membrana, fez-se variar a quantidade de agente reticulante em 6, 7, 8 e 9% em massa, relativamente à massa de PVA que se mediu para produzir a membrana. Também se tentou produzir membranas com uma percentagem de reticulação inferior, com 2%, contudo não foi viável pois a percentagem de reticulante em relação à carga de catalisador não foi suficiente para imobilizar o catalisador e alterar o polímero do estado líquido para o estado sólido. Na Tabela 3.1 apresenta-se os resultados obtidos da percentagem de inchamento e dos ângulos de contacto para estas membranas.

*Tabela 3.1-Resultados obtidos em algumas técnicas de caracterização das membranas reticuladas com 1,4-diisocianobutano*

Membrana	Espessura (mm)	Inchamento			Ângulos de contacto (°)
		Água	Óleo de soja	Metanol seco	
Reticulação 6%	0,871	297%	3%	102%	63,7
Reticulação 7%	0,285	72%	5%	49%	44,6
Reticulação 8%	2,93	35%	11%	76%	39

#### Afinidade para os diferentes solventes e hidrofília

A afinidade das membranas para um determinado solvente é estudado através do grau de inchamento, como foi anteriormente referido.

Os ensaios de inchamento permitiram verificar a difusão do metanol, do óleo de soja e de água dentro da matriz polimérica.

Com o aumento da reticulação seria de prever que a percentagem de inchamento diminuísse, o que se verifica quando o solvente é água ou metanol seco. Este fenómeno provavelmente deve-se não só ao efeito de barreira do catalisador, óxido de cálcio, mas também ao aumento da rigidez da matriz polimérica com o aumento da reticulação, o que faz diminuir o poder hidrofílico da membrana.

A diferença das percentagens dos ensaios de inchamento do óleo de soja comparativamente às percentagens da água e metanol seco, deve-se ao facto da água ser uma molécula mais pequena e mais móvel do que o óleo de soja, penetrando mais facilmente entre as cadeias do PVA.

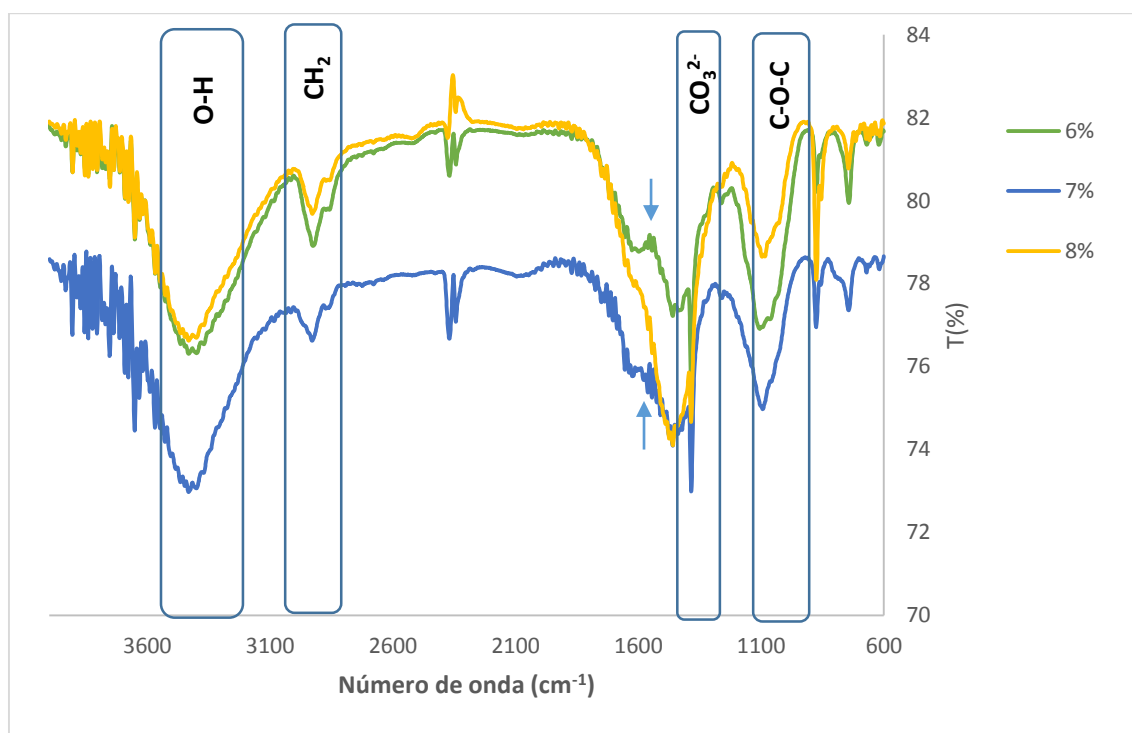
De acordo com os resultados dos ângulos de contacto, observa-se que à medida que se aumenta a percentagem de reticulação, o ângulo de contacto diminui, ou seja, a gota demonstra ter cada vez mais afinidade com a superfície, o que indica que a reticulação aumenta o poder hidrofílico. Este facto poderá ser justificando-se pelo efeito de segregação do catalisador, que com o aumento da reticulação se deposita na camada inferior da membrana.

### **Espectroscopia FTIR**

Os infravermelhos por transformada de Fourier (FTIR) foram usados para caracterizar a presença de grupos químicos específicos nos materiais. Os espectros de FTIR foram normalizados e as principais bandas de vibração foram associados com grupos químicos.

Os espectros de infravermelho mostram as bandas características de absorção do carbonato de cálcio.

Quantitativamente, à primeira vista é difícil de verificar uma variação na altura dos picos com o aumento da percentagem de reticulação.



*Figura 3.1-Espectros de infravermelho de membranas a diferentes percentagens de reticulação*

A presença de ligações de uretano no polímero é comprovada, pelo pico que corresponde à região de amida II do carbamato em  $1564\text{ cm}^{-1}$ , característico dos uretanos formado durante a reação de reticulação, como indicado pelas setas na figura 3.1 [36]. A ausência de uma banda por volta dos  $2275\text{ cm}^{-1}$  indica que os grupos funcionais de 1,4-diisocianatobutano reagiram [37].

Pode-se identificar os picos referentes às ligações presentes nas membranas reticuladas, nomeadamente as ligações O-H situados a 3550-3200  $\text{cm}^{-1}$  referentes às ligações intermoleculares e intramoleculares (pontes de hidrogénio).

As bandas a 1460-1380  $\text{cm}^{-1}$  podem ser resultado de impurezas de  $\text{CO}_3^{2-}$  [38].

É, ainda, possível observar banda correspondente às pontes de acetal que caracterizam a reticulação, C-O-C, por volta dos 1090  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.1.2. Efeito da irradiação

#### Afinidade para os diferentes solventes e hidrofília

Para o estudo do efeito da reticulação na membrana, fez-se variar a quantidade de irradiação aplicada a cada membrana e a dose de débito desta. Na Tabela 3.2 apresenta-se os resultados obtidos da percentagem de inchamento para estas membranas.

*Tabela 3.2-Resultados obtidos em algumas técnicas de caracterização das membranas irradiadas com Co-60.*

Membrana	Espessura (mm)	Inchamento			Dose de irradiação (kGy)	Débito de irradiação (kGy/h)
		Água	Óleo de soja	Metanol seco		
PVA_ES10_GA_06_2_0,4	0,452	93%	11%	135%	2	0,4
PVA_ES10_GA_06_4_0,9	0,4725	81%	30%	122%	4	0,9
PVA_ES10_GA_06_4_0,4	0,24	75%	19%	40%	4	0,4
PVA_ES10_GA_06_9_0,4	0,528	45%	41%	16%	9	0,4

A capacidade de inchamento diminui com o aumento da dose de irradiação, o que pode ser explicado pelo aumento do grau de reticulação química [39].

A dose de débito da irradiação parece também ter influência sobre a reticulação, visto que as membranas PVA\_ES10\_GA\_06\_4\_0,9 e PVA\_ES10\_GA\_06\_4\_0,4 estiveram expostas à mesma dose de irradiação mas possuem valores de inchamento diferentes, isto é que quanto menor for a dose de débito de irradiação maior é a reticulação. O aumento da irradiação a que as membranas estão expostas provoca uma diminuição do poder hidrofílico da membrana.

#### Espectroscopia FTIR

Na Figura 3.2 apresentam-se os espectros de infravermelho obtidos com as amostras de PVA reticulado com glutaraldeído e posteriormente irradiadas com cobalto 60. Qualitativamente, tal,

como no espectro da Figura 3.1, é possível identificar os picos referentes às ligações presentes no PVA e no PVA reticulado.

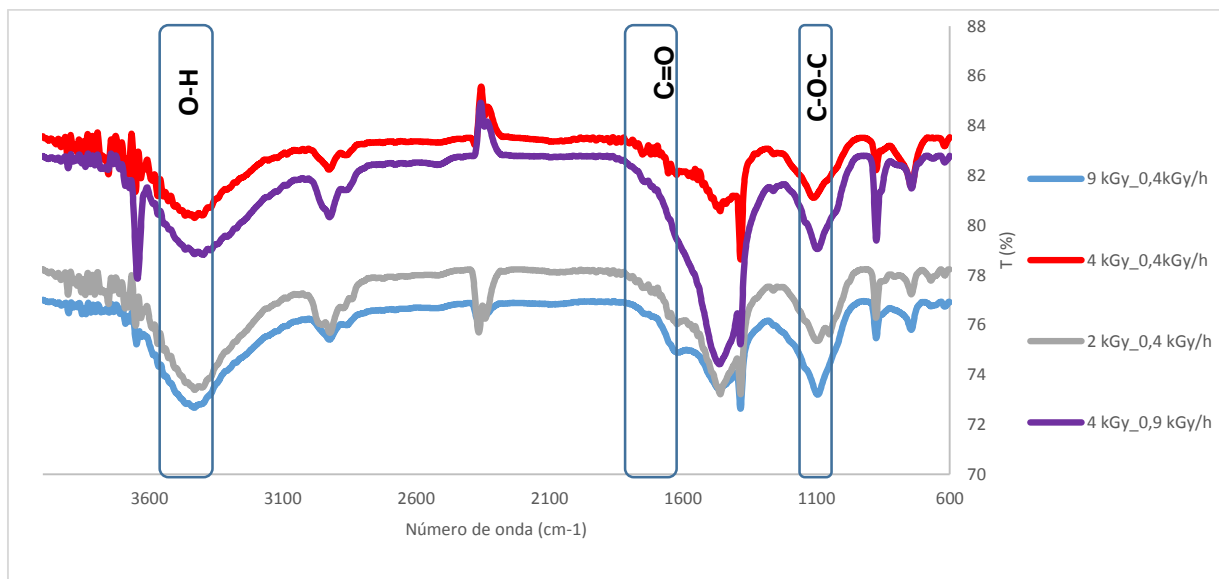


Figura 3.2- Espectros de infravermelho de membranas expostas a diferentes quantidades de irradiação.

A reacção entre o glutaraldeído e o PVA resulta numa considerável diminuição da banda correspondente aos grupos de O-H, indicando uma possível formação de pontes de acetal. Destacam-se as ligações O-H situados a  $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ , as ligações C-H dos grupos alquilo a  $3000\text{--}2840\text{ cm}^{-1}$ , a ligação C=O a  $1750\text{--}1735\text{ cm}^{-1}$  e à banda do grupo C-O-C a  $1150\text{--}1085\text{ cm}^{-1}$ . [32]. A presença da banda característica do grupo carbonilo, nos espectros 4A2 e 5B1, por este grupo ser provavelmente proveniente do glutaraldeído, parece indicar uma reticulação incompleta.

As ligações situadas a  $1460\text{--}1380\text{ cm}^{-1}$  podem ser resultado de impurezas de  $\text{CO}_3^{2-}$  [38].

## 3.2. Testes Catalíticos

### 3.2.1. Reacções em reactor de membrana

O catalisador CaO foi testado em reacção de transesterificação em reactor *batch* e reactor de membrana.

#### Efeito da carga de catalisador

Para estudar o efeito da carga do catalisador efectuou-se um ensaio com membranas com diferentes cargas com uma membrana não reticulada.

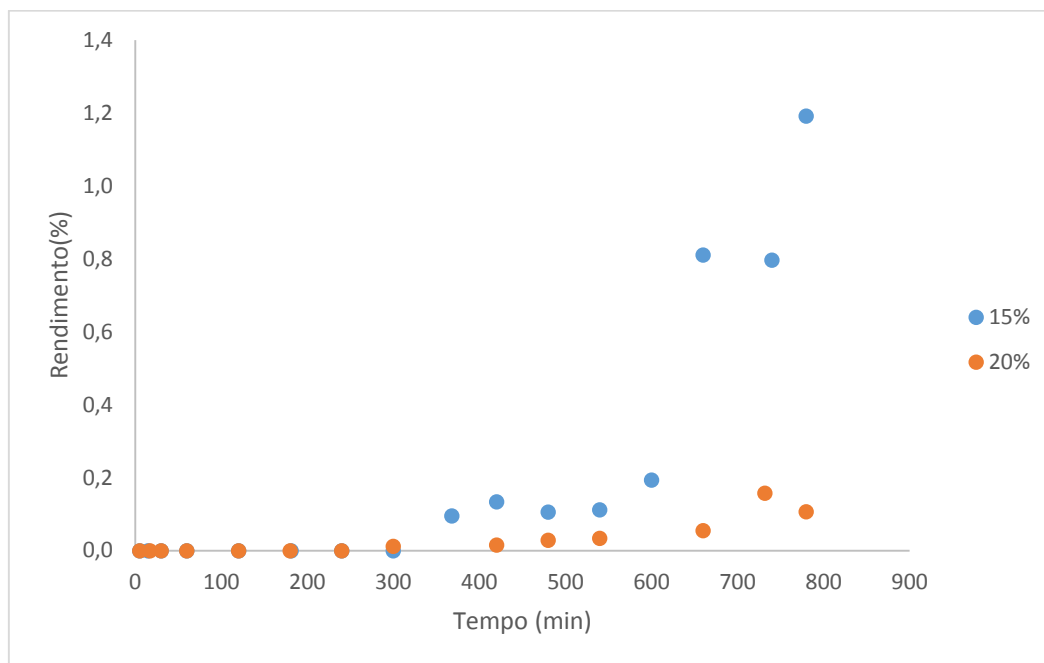


Figura 3.3- Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 60 °C. Perfil de rendimento das membranas não reticuladas.

Como é possível observar pela figura 3.3 o aumento da carga diminui o rendimento da reacção, provavelmente com o aumento da carga de catalisador as limitações difusionais também aumentam. Pois a espessura das membranas aumenta com o aumento da carga de CaO, o que provoca um aumento no efeito barreira provocado pelo catalisador à transferência de massa.

### Efeito da reticulação

Para estudar o efeito da reticulação nas membranas catalíticas realizaram-se testes em reator de membrana catalítica, contudo só foi possível realizar ensaios catalíticos às membranas PVA\_ES10\_IS06, PVA\_ES10\_IS07 e PVA\_ES10\_IS08, pois durante a implementação deste processo surgiram várias adversidades, mais concretamente, o rompimento das membranas, o que permitiu que o óleo de soja entrasse em contacto directo com o metanol seco comprometendo assim os resultados, pelo que foi impossível compará-los com os outros testes.

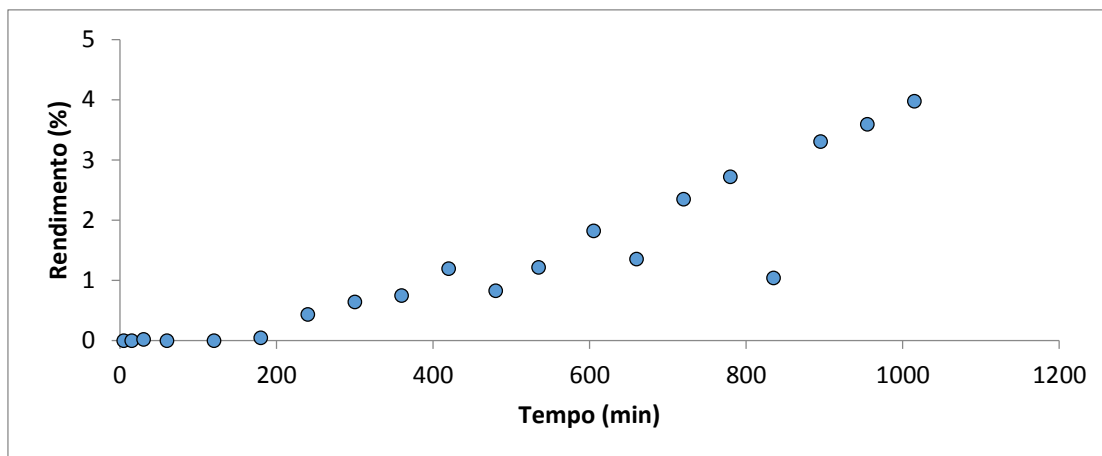
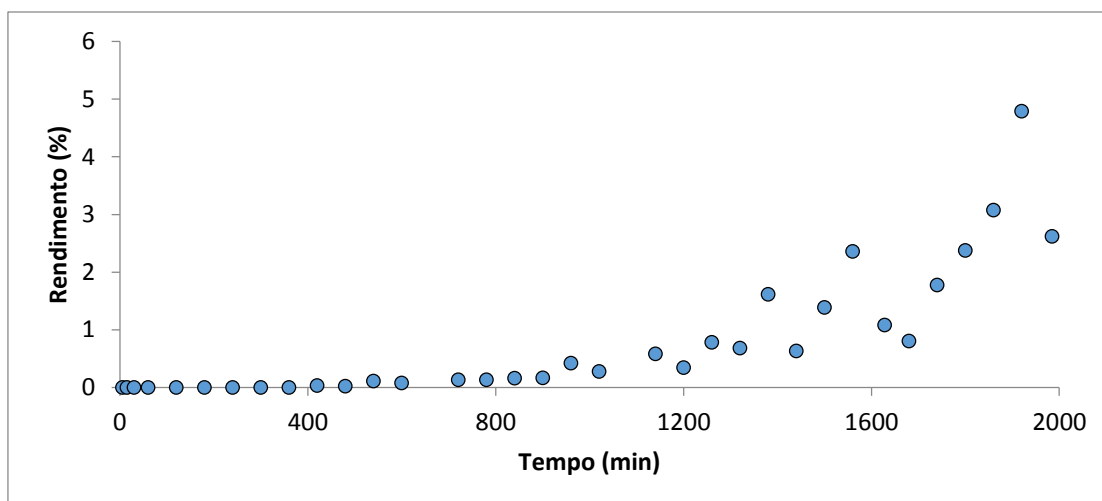


Figura 3.4 - Transesterificação de óleo de soja em reactor de membrana a 58 °C. Perfil de rendimento da membrana PVA\_ES10\_IS06.



O rendimento obtido nestes ensaios é muito reduzido comparando com a catálise homogénea alcalina e com os ensaios realizados em reactor batch..

Observa-se que a reacção de transesterificação com a membrana PVA\_ES10\_IS08 possui o rendimento mais baixo, provavelmente devido a fortes limitações difusionais visto que esta membrana possui uma espessura muito superior às outras.

Através das figuras acima (3.4, 3.5 e 3.6) calculou-se a velocidade máxima no momento em que a reacção foi parada, a partir da inclinação máxima da tangente à curva cinética. Verifica-se que com o aumento da reticulação a velocidade máxima diminui. o que pode corresponder ao aumento das limitações difusionais.

*Tabela 3.3 - Valores calculados da actividade catalítica das membranas, expressa como velocidade de reacção máxima obtidos no reactor de membrana.*

<b>Código da Membrana</b>	<b>r_max (mol.g<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>)</b>
<b>PVA_ES10_IS06</b>	3,12
<b>PVA_ES10_IS07</b>	0,845
<b>PVA_ES10_IS08</b>	0,109

## **Permeabilidade**

A permeabilidade das membranas foi calculada através das seguintes equações:

$$J_{FAME} = \frac{Pe}{\delta} (C_{FAME_{TRIG}} - C_{FAME_{MeOH}}) = \frac{dN}{dt} \frac{1}{A}$$

$$J_{GLIC} = \frac{Pe}{\delta} (C_{GLIC_{TRIG}} - C_{GLIC_{MeOH}}) = \frac{dN}{dt} \frac{1}{A}$$

$$C_{GLIC_{Total}} = C_{GLIC_{TRIG}} + C_{GLIC_{MeOH}}$$

$$C_{FAME_{Total}} = C_{FAME_{TRIG}} + C_{FAME_{MeOH}}$$

Em que  $J_{FAME}$  e  $J_{GLIC}$  são os fluxos molares de FAME e glicerol, respectivamente,  $C_{FAME_{TRIG}}$  e  $C_{GLIC_{TRIG}}$  são as concentrações de FAME e de glicerol no balão dos triglicéridos,  $C_{GLIC_{MeOH}}$  e  $C_{FAME_{MeOH}}$  são as concentrações de FAME e de glicerol no balão de resíduos e  $C_{GLIC_{Total}}$  e  $C_{FAME_{Total}}$  as concentrações totais de FAME e de glicerol no processo,  $Pe$  é a permeabilidade da membrana,  $\delta$  a espessura da membrana.

Tabela 3.4 - Valores da permeabilidade das membranas catalíticas.

Código da Membrana	Permeabilidade (dm <sup>2</sup> .min <sup>-1</sup> )	
	Permeabilidade do Glicerol	Permeabilidade dos FAME's
PVA_ES10_IS06	-	-
PVA_ES10_IS07	~0	1,83x10 <sup>-4</sup>
PVA_ES10_IS08	~0	0,001

Os valores de permeabilidade relativos à membrana PVA\_ES10\_IS06 estão comprometidos pois esta membrana rompeu durante o teste catalítico. Nas membranas PVA\_ES10\_IS07 e PVA\_ES10\_IS08 o glicerol premeia em pequenas. A permeabilidade dos FAME's aumenta com a reticulação da membrana.

Verifica-se que a permeabilidade do glicerol é desprezável, pelo que o objectivo da separação simultânea do glicerol não foi alcançado.

### 3.2.2. Reacções em Batch

Com o objectivo de avaliar o efeito da irradiação gama sobre o grau de reticulação e do balanço hidrofílico/hidrofóbico nas propriedades de sorção e de transporte nas membranas catalíticas realizaram-se testes utilizando membranas catalíticas irradiadas com cobalto 60. Tal como nos testes catalíticos em reactor de membrana determinou-se o número de moles de ésteres metílicos e de glicerol ao longo do tempo e calculou-se a conversão experimental da reacção.

Pela análise da Figura 3.4, correspondente ao teste catalítico em reactor de membrana com a membrana PVA\_ES10\_IS06 é visível um prolongado período de indução inicial. Este período sugere um efeito autocatalítico, o qual pode ser explicado pela melhoria das propriedades de transporte das membranas, devido à interacção do glicerol formado com as cadeias de polímero. Para verificar esta hipótese desenvolveu-se um modelo cinético-difusional.

#### **Modelo cinético-difusional**

De forma a ajustar um modelo de difusão-reacção às curvas de conversão experimental em função do tempo teve-se em consideração os princípios básicos análogos aos que Guerreiro e os seus colaboradores adaptaram [25] :

- A reacção ocorre em condições isotérmicas e isobáricas;
- Condição de estado pseudo-estacionário para a difusão e reacção dentro da membrana;
- Difusão unidireccional;
- Transporte Fickiano através da membrana;



- Isotérmica de sorção dos reagentes entre a fase líquida e a membrana linear;
- Resistência ao transporte de ambos os reagentes do *bulk* até à superfície da membrana é nulo;
- Todos os triglicéridos presentes na mistura reacional são considerados uma única espécie e serão designados por *TRIG*;
- A difusividade do metanol é considerada muito superior à difusividade dos *TRIG* e consequentemente definido para um valor suficientemente elevado de forma a tornar o modelo insensível a este parâmetro.

A difusividade de *TRIG* é independente da variação da concentração de *TRIG* ao longo da reacção, contudo depende da concentração de glicerol, de acordo com a equação seguinte:

$$De_{TRIG} = De_{0TRIG} \times e^{\frac{\alpha C_{Gliq}}{\gamma + \beta C_{Gliq}}}$$

Onde  $De_{0TRIG}^0$  é a difusividade inicial para *TRIG*,  $C_{Gliq}$  é a concentração de glicerol na fase líquida,  $\alpha$  é o factor de representa uma taxa de aumento da difusividade,  $\gamma$  é a extensão do periodo de indução e  $\beta$  o valor máximo de difusividade.

O balanço molar à membrana, para os triglicéridos, ou seja, *TRIG*, num elemento diferencial de espessura  $dz$ , em condições de estado pseudo-estacionário pode ser escrito como:

$$\frac{d^2 C_{TRIG}}{dz^2} + \frac{\rho_{memb}}{De_{TRIG}} r_{TRIG} = 0$$

onde  $De_{TRIG}$  é a difusividade dos triglicéridos,  $z$  é a coordenada linear medida num eixo referencial perpendicular às faces da membrana e com origem no seu centro,  $\rho_{memb}$  é a densidade da membrana e  $r_{TRIG}$  é a velocidade de consumo de triglicéridos.

Pela estequiometria da reacção  $r_{MeOH} = 3r_{TRIG}$

Para um reactor *batch*, o balanço ao reactor pode ser descrito pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} \frac{dC_{TRIGliq}}{dt} &= -\frac{W}{V} r_{TRIGobs} \\ \frac{dC_{MeOHliq}}{dt} &= -\frac{W}{V} 3r_{TRIGobs} \\ \frac{dC_{Gliq}}{dt} &= \frac{W}{V} r_{TRIGobs} \\ \frac{dC_{FAMEliq}}{dt} &= \frac{W}{V} 3r_{TRIGobs} \end{aligned}$$

Onde  $C_{i\ liq}$  é a concentração do componente  $i$  em fase líquida,  $W$  é o peso de catalisador usado na reacção e  $V$  o volume da mistura reaccional. E  $R_{TRIGobs}$  é a velocidade observada relativamente a  $TRIG$  e é definida por:

$$R_{TRIGobs} = \frac{\int_0^L r_{TRIG} dz}{L}$$

Onde  $L$  é metade da espessura da membrana.

A lei cinética (velocidade relativa local), bem como os valores da constante cinética e das constantes de adsorção de cada componente ao centro activo do catalisador ESC1 provêm de um estudo cinético realizado com o catalisador livre.

$$-r_A = \frac{k C_{me} C_{TRIG}}{1 + K_G C_G}$$

Em que  $k$  é a constante cinética,  $C_{me}$  a concentração na membrana no equilíbrio,  $C_{TRIG}$  a concentração de triglicéridos,  $K_G$  a constante de adsorção do glicerol e  $C_G$  é a concentração de glicerol.

Relativamente às condições fronteira, as concentrações de triglicéridos e de metanol na superfície ( $C_{TRIG}$  e  $C_{MeOH}$ , respectivamente) da *pellet* da membrana ( $z = \pm L$ ) são dadas por:

$$C_{TRIG} = K_{TRIG} C_{TRIGliq}$$

$$C_{MeOH} = K_{MeOH} C_{MeOHliq}$$

Em que  $K_{TRIG}$  e  $K_{MeOH}$  são as constante de sorção dos triglicéridos e do metanol, respectivamente.

Por outro lado, no centro da membrana ( $z = 0$ ) a concentração dos reagentes deve ser mínima:

$$\frac{dC_{TRIG}}{dz} = 0$$

$$\frac{dC_{MeOH}}{dz} = 0$$

O modelo foi ajustado aos valores experimentais por alteração dos parâmetros  $De_0$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ .

Para resolver numericamente as equações diferenciais acima descritas recorrendo-se às condições fronteira, desenvolveu-se um programa MATLAB™, utilizando o método de Euler como método de integração. Para tal, foi ainda necessário de dar valores iniciais ao parâmetros ajustáveis. Na Figura 3.7 é possível observar o ajuste da curva de conversão calculada (linha a cheio) aos pontos experimentais, para o teste catalítico com a membrana PVA\_ES10\_GA\_06\_9\_0,4. É visível um período de indução, pois trata-se de uma membrana densa e existe sempre mecanismos de difusão associados.

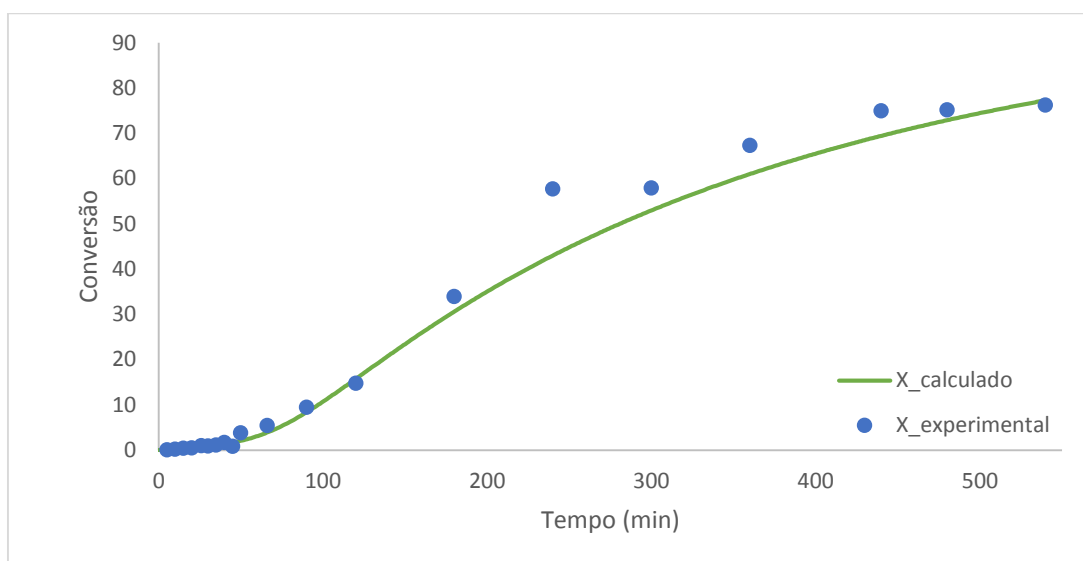


Figura 3.7 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVA\_ES10\_GA\_06\_9\_0,4).

Na tabela 3.5 é possível observar os valores de cada parâmetro ajustados para cada teste.

Tabela 3.5- Parâmetros ajustados para cada uma membranas

	$De_0$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$
PVA_ES10_GA_06_2_0,4	6E-10	2,05	0,25	0,00033
PVA_ES10_GA_06_4_0,4	1,00E-09	2,12	0,268	0,00025
PVA_ES10_GA_06_4_0,9	6,00E-10	2,5	0,29	0,00025
PVA_ES10_GA_06_9_0,4	6,00E-10	2,354	0,336	0,00031

### Efeito da irradiação

#### Dose de irradiação

A difusividade inicial para as as membranas irradiadas com 2 kGy e 9 kGy é a mesma, logo possuem as mesmas limitações difusionais. Para a membrana irradiada com 4 kGy a difusividade inicial aumenta, o que significa que existem menos limitações difusionais na reacção com a membrana PVA\_ES10\_GA\_06\_4\_0,4.

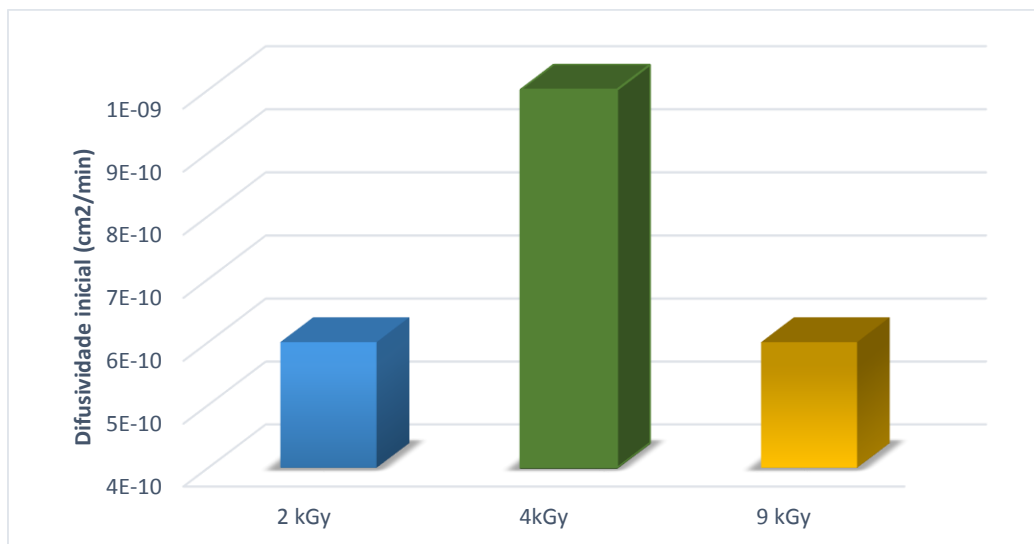


Figura 3.8 - Difusividade inicial ( $De_0$ ) dos reagentes com a dose de irradiação gama.

O valor do parâmetro  $\alpha$  (taxa de aumento da difusividade) apresenta um máximo a 9 kGy de irradiação gama. Uma possível interpretação é que, com o aumento do grau de reticulação provocado com o aumento da irradiação, ocorre o aumento do número de locais onde as moléculas de produto se podem alojar e actuar como espaçadores.

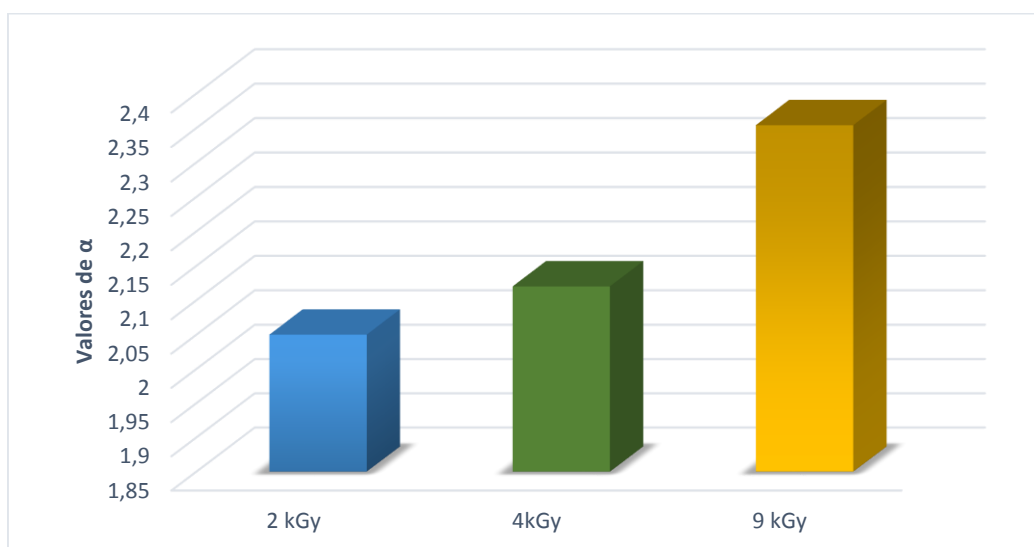


Figura 3.9 - Variação do parâmetro  $\alpha$  com a dose de irradiação gama.

O parâmetro  $\gamma$ , que indica a extensão do período de indução, tem um mínimo para uma dose de irradiação de 4 kGy. Este facto indica que para uma irradiação de 4 kGy a reticulação obtida é suficiente para que os percursos a percorrer pelas moléculas do produto até se fixarem, sejam cada vez menores, levando, assim, à diminuição do período de indução. Comparando com a Figura 3.8 pode-se observar algumas semelhanças.

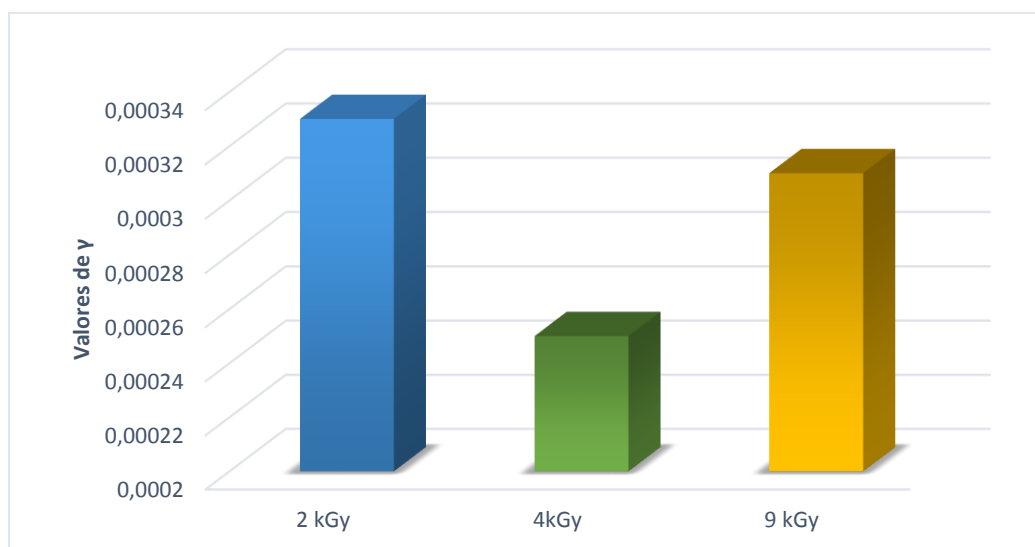


Figura 3.10 - Variação do parâmetro  $\gamma$  com a dose de irradiação gama.

Através da análise dos gráficos anteriores verifica-se que a dose de irradiação correspondente ao melhor teste catalítico é de 4 kGy.

#### ***Débito de dose de irradiação***

A difusividade inicial diminui com o aumento da dose de débito de irradiação gama, as limitações difusionais aumentam quando a difusividade inicial diminui. Logo uma dose de débito superior aumenta as limitações difusionais.

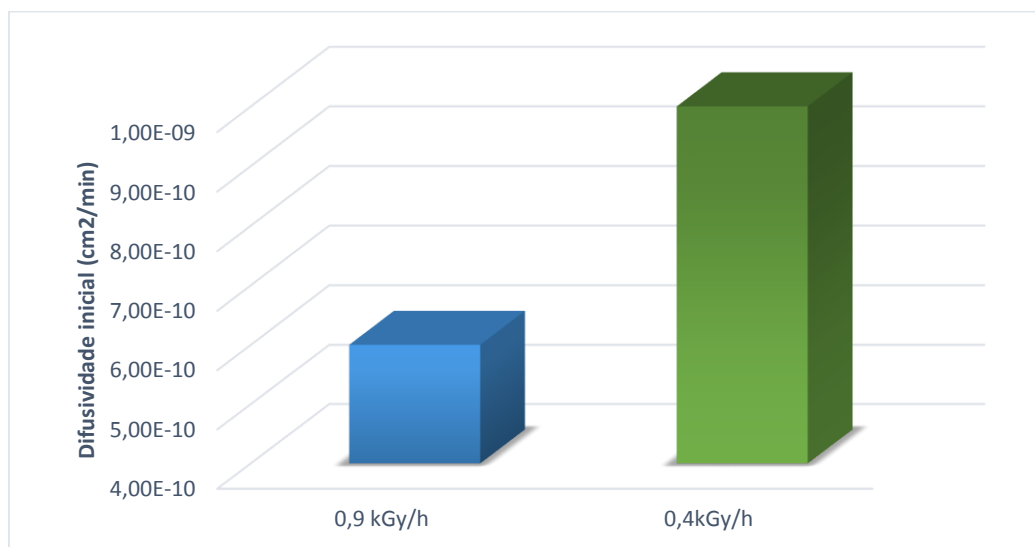


Figura 3.11- Difusividade inicial ( $De_0$ ) dos reagentes a dose de débito de irradiação gama.

O valor do parâmetro  $\alpha$  apresenta um aumento com o aumento da dose de débito de irradiação gama. O que indica que um débito superior de irradiação gama promove uma maior reticulação, e com este aumento de reticulação, como já foi referido, provoca um aumento do número de locais onde as moléculas se podem alojar.

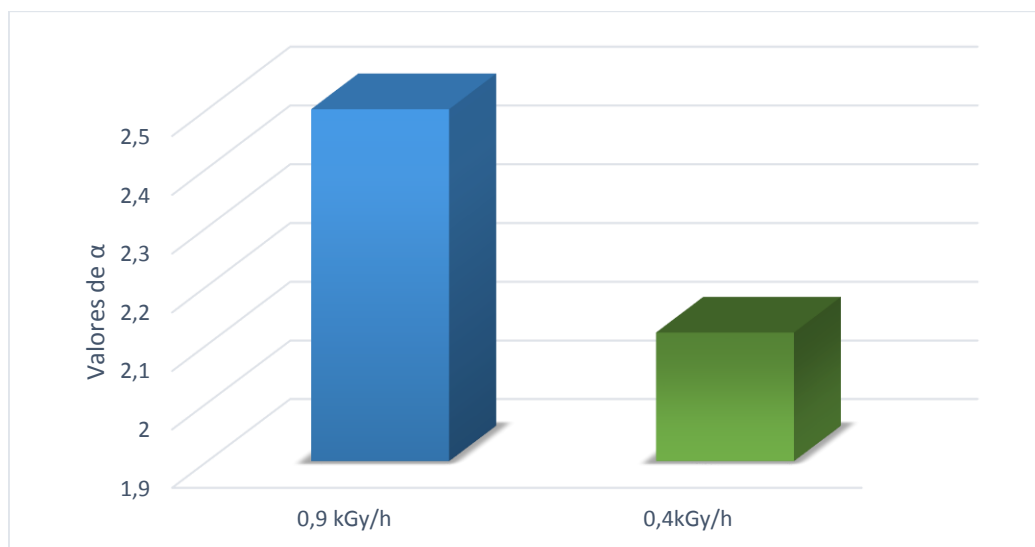


Figura 3.12- Variação do parâmetro  $\alpha$  com a dose de débito de irradiação gama.

O parâmetro  $\gamma$  é o mesmo para as membranas PVA\_ES10\_GA\_06\_4\_0,9 e PVA\_ES10\_GA\_06\_4\_0,4 o que indica que a dose de débito não influencia o periodo de indução.

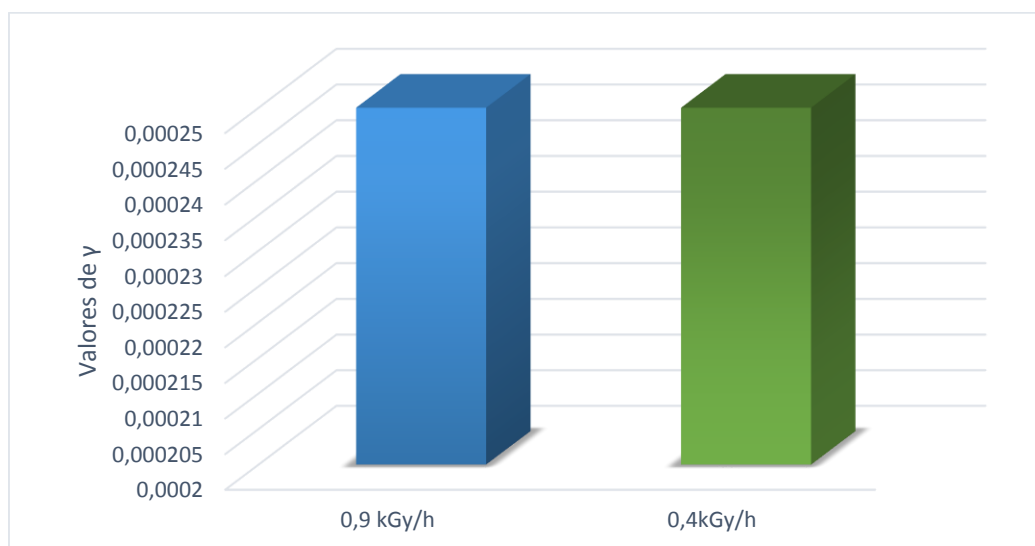


Figura 3.13 - Variação do parâmetro  $\gamma$  com a dose de débito de irradiação gama.

## 4. Conclusões

O objectivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de membranas catalíticas compósitas à base de PVA, reticuladas com 1,4-diisocianatobutano e glutaraldeído e com partículas de CaO dispersas na matriz polimérica de forma a serem testadas na reacção de transesterificação com catálise heterogénea básica do óleo de soja com metanol em reactor de membrana catalítica com o objectivo de produzir biodiesel. Como a reticulação do PVA com glutaraldeído ocorre em meio ácido e o catalisador utilizado é básico foi necessário proceder à irradiação das membranas com cobalto-60, de forma a promover a reticulação. Este processo surge como alternativa à transesterificação com catálise homogénea, utilizando um catalisador obtido de resíduos industriais. Sendo justificado esta opção pelas vantagens económicas e ambientais.

Os ensaios de inchamento revelaram que para as membranas reticuladas por reticulação química, quando a reticulação aumenta a sua capacidade de absorver a água e o metanol diminui devido ao aumento da rigidez da matriz polimérica. Para as membranas reticuladas por irradiação gama, também, é visível uma diminuição do inchamento com o aumento da dose de irradiação aplicada, quanto ao débito de irradiação a capacidade de inchamento é menor quando o débito de irradiação é menor. Assim conclui-se que a reticulação aumenta com o aumento da dose de irradiação e que para a mesma dose de irradiação aplicada quando as velocidades de débito de irradiação aplicadas são mais baixas a reticulação é maior.

Da análise semi-quantitativa, por espectroscopia FTIR, das amostras de membranas reticuladas por reticulação química foi possível identificar um pequeno pico correspondente à região da amida II do carbamato, correspondente aos uretanos na região dos  $1564\text{ cm}^{-1}$ , e a ausência de um pico por volta dos  $2275\text{ cm}^{-1}$ , o que indica que os grupos funcionais de 1,4-diisocianatobutano reagiram. O espectro de infravermelhos das amostras de membranas reticuladas por irradiação gama indica que a reacção entre o glutaraldeído e o PVA ocorreu pelo que é visível uma diminuição dos picos de O-H.

Para estudar os efeitos da carga de catalisador e da reticulação do polímero realizaram-se ensaios de actividade catalítica em reactor de membrana catalítica. Através destes foi possível observar que com o aumento da carga o rendimento da reacção diminui, este fenómeno pode ser explicado pelo aumento das limitações difusionais provocadas pelo efeito barreira provocado pelo catalisador à transferência de massa.

Foi possível efectuar ensaios catalíticos em reactor de membrana contudo por vezes ocorreram fugas de óleo de soja para o metanol possivelmente devido à diferença de espessuras na membrana provocando nas zonas onde a espessura é mais reduzida áreas frágeis que com a pressão do óleo cedem causando furos na membrana catalítica. As conversões obtidas nestes testes foram muito mais baixas do que as obtidas nos testes em *batch*. Contudo nos testes em *batch* utilizou-se um rácio óleo:metanol de 1:24 enquanto que

nos testes catalíticos em reactor de membrana catalítica o rácio óleo metanol é de 1:1,3. A partir destes testes foi estudado o efeito da permeabilidade das membranas, como já foi referido anteriormente as membranas devido à sua fragilidade por vezes cediam comprometendo os dados, contudo dos testes viáveis foi possível concluir que o aumento da reticulação aumenta a permeabilidade dos FAME's na membrana tornando assim a separação dos produtos da reacção mais simples e económica. Porém, a separação simultânea do glicerol não foi alcançada.

Com o objectivo de estudar o efeito da irradiação gama na reticulação das membranas com o glutaraldeído, pois por o catalisador ser alcalino e a reticulação com o glutaraldeído necessitar de um meio ácido foi necessário recorrer à irradiação com o cobalto-60, realizaram-se ensaios de actividade catalítica em *batch* com as membranas cortadas em pedaços com a forma de pequenos discos. As curvas cinéticas obtidas apresentam um período de indução inicial, mais ou menos prolongado. Esta observação conduziu à hipótese da existência dum efeito pronunciado do produto da reacção nas propriedades de transporte da membrana.

O ajuste de um modelo cinético-difusional às curvas cinéticas assumindo uma dependência exponencial entre a difusividade dos reagentes e a concentração de triglicéridos permitiu confirmar a hipótese formulada e correlacionar os parâmetros do modelo com as características das membranas.

O aumento da taxa de aumento da difusividade dos reagentes provocado pelo aumento da dose de irradiação gama a que as membranas estão sujeitas sujere um aumento da influencia do efeito espaçador do reticulante nas propriedades de transporte das membranas. Verificou-se que o débito de dose de irradiação gama tem influência sobre as características das membranas. Um débito de irradiação mais elevado provoca maiores limitações difusionais, e também uma reticulação superior do que quando se usa um débito de irradiação mais baixo. Verificou-se, ainda que a membrana irradiada que apresenta melhores resultados é a membrana que esteve exposta a uma irradiação de débito de 4 kGy com um débito de dose de irradiação de 0,4 kGy/h.



## 5. Bibliografia

- [1] P.-L. Boey, G. P. Maniam, and S. A. Hamid, "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 1, pp. 15–22, Mar. 2011.
- [2] A. N. Lopes, C. A. Cechinel, and A. P. Wentz, "Co-produto do biodiesel – novas aplicações para glicerina," *Diálogos & Ciência*, pp. 1–14.
- [3] R. Geris, N. Alessandra, B. A. Amaral, I. D. S. Maia, V. Dourado, J. Roque, M. Carvalho, and S. Ba, "Biodiesel de soja – reação de transesterificação para aulas práticas de química Orgânica," vol. 30, no. 5, pp. 1369–1373, 2007.
- [4] R. A. Ferrari and S. Oliveira, "Biodiesel de soja – taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físicoquímica e consumo em gerador de energia," vol. 28, no. 1, pp. 19–23, 2005.
- [5] a. P. S. Chouhan and a. K. Sarma, "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 4378–4399, Dec. 2011.
- [6] M. Nieves-soto, O. M. Hernández-calderón, C. A. Guerrero-fajardo, M. A. Sánchez-castillo, T. Viveros-garcía, and I. Contreras-andrade, "Biodiesel Current Technology : Ultrasonic Process a Realistic Industrial Application."
- [7] G. Knothe and J. Van Gerpen, *The Biodiesel Handbook Editors*. 2005.
- [8] S. H. Shuit, Y. T. Ong, K. T. Lee, B. Subhash, and S. H. Tan, "Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: a review.," *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, no. 6, pp. 1364–80, 2012.
- [9] R. D. Micic, M. D. Tomić, F. E. Kiss, E. B. Nikolić-Djorić, and M. Đ. Simikić, "Influence of reaction conditions and type of alcohol on biodiesel yields and process economics of supercritical transesterification," *Energy Convers. Manag.*, vol. 86, pp. 717–726, Oct. 2014.
- [10] J. M. Marchetti, V. U. Miguel, and a. F. Errazu, "Possible methods for biodiesel production," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 11, no. 6, pp. 1300–1311, Aug. 2007.
- [11] S. Semwal, A. K. Arora, R. P. Badoni, and D. K. Tuli, "Biodiesel production using heterogeneous catalysts.," *Bioresour. Technol.*, vol. 102, no. 3, pp. 2151–61, Feb. 2011.
- [12] R. Rinaldi, C. Garcia, L. L. Marciniuk, A. Vitorino, and U. Schuchardt, "Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral," vol. 30, no. 5, pp. 1374–1380, 2007.
- [13] F. R. Abreu, D. G. Lima, E. H. Hamú, C. Wolf, and P. A. Z. Suarez, "Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 209, pp. 29–33, 2004.
- [14] A. Islam, Y. H. Taufiq-Yap, C.-M. Chu, E.-S. Chan, and P. Ravindra, "Studies on design of heterogeneous catalysts for biodiesel production," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 91, no. 1–2, pp. 131–144, Jan. 2013.

- [15] A. K. Endalew, Y. Kiros, and R. Zanzi, "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils," *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, no. 9, pp. 3787–3809, 2011.
- [16] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, a. R. Abdul Aziz, and N. M. N. Sulaiman, "Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 9, pp. 5051–5062, Dec. 2011.
- [17] R. Rezaei, M. Mohadesi, and G. R. Moradi, "Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst," *Fuel*, vol. 109, pp. 534–541, Jul. 2013.
- [18] B. Sanjay, "Heterogeneous Catalyst derived from Natural Resources for Biodiesel Production : A Review," vol. 3, no. 6, pp. 95–101, 2013.
- [19] A. Buasri, N. Chaiyut, V. Loryuenyong, C. Wongweang, and S. Khamsrisuk, "Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production," vol. 1, no. 2, pp. 7–13, 2013.
- [20] Z. Wei, C. Xu, and B. Li, "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production.,," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 11, pp. 2883–5, Jun. 2009.
- [21] D. a. Oliveira, P. Benelli, and E. R. Amante, "A literature review on adding value to solid residues: egg shells," *J. Clean. Prod.*, vol. 46, pp. 42–47, May 2013.
- [22] A. Navajas, T. Issariyakul, G. Arzamendi, L. M. Gandía, and A. K. Dalai, "Development of eggshell derived catalyst for transesterification of used cooking oil for biodiesel production," no. February, pp. 742–748, 2013.
- [23] Y. C. Sharma, B. Singh, and J. Korstad, "Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel: A review," *Fuel*, vol. 90, no. 4, pp. 1309–1324, Apr. 2011.
- [24] L. Y. Ng, A. W. Mohammad, C. P. Leo, and N. Hilal, "Polymeric membranes incorporated with metal/metal oxide nanoparticles: A comprehensive review," *Desalination*, vol. 308, pp. 15–33, 2013.
- [25] L. Guerreiro, P. M. Pereira, I. M. Fonseca, R. M. Martin-Aranda, a. M. Ramos, J. M. L. Dias, R. Oliveira, and J. Vital, "PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis," *Catal. Today*, vol. 156, no. 3–4, pp. 191–197, Oct. 2010.
- [26] H. S. Mansur, R. L. Oréfice, and A. a. P. Mansur, "Characterization of poly(vinyl alcohol)/poly(ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy," *Polymer (Guildf.)*, vol. 45, no. 21, pp. 7193–7202, Sep. 2004.
- [27] K. C. S. Figueiredo, T. L. M. Alves, and C. P. Borges, "Poly ( vinyl alcohol ) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions," 2008.
- [28] B. Singh and L. Pal, "International Journal of Biological Macromolecules Radiation crosslinking polymerization of sterculia polysaccharide – PVA – PVP for making hydrogel wound dressings," vol. 48, pp. 501–510, 2011.
- [29] F. Jin, S. Hyon, H. Iwata, and S. Tsutsumi, "Crosslinking of Poly ( l -lactide ) by c - Irradiation," pp. 909–912, 2002.

- [30] I. Mihaela, M. Stroescu, A. Stoica-guzun, T. Dobre, and S. Jinga, "Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B Effect of gamma irradiation on biopolymer composite films of poly ( vinyl alcohol ) and bacterial cellulose," *Nucl. Inst. Methods Phys. Res. B*, vol. 278, pp. 82–87, 2012.
- [31] W. E. Hennink and C. F. Van Nostrum, "Novel crosslinking methods to design hydrogels ☆," *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 64, pp. 223–236, 2012.
- [32] H. S. Mansur, C. M. Sadahira, A. N. Souza, and A. a. P. Mansur, "FTIR spectroscopy characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogel with different hydrolysis degree and chemically crosslinked with glutaraldehyde," *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 28, no. 4, pp. 539–548, May 2008.
- [33] a. Martinez-Ruvalcaba, "Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels," *eXPRESS Polym. Lett.*, vol. 3, no. 1, pp. 25–32, Dec. 2008.
- [34] W. Struve and I. Mills, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy," *Vibrational Spectroscopy*, vol. 1. pp. 103–104, 1990.
- [35] M. De Luca, W. Terouzi, G. Ioele, F. Kzaiber, A. Oussama, F. Oliverio, R. Tauler, and G. Ragno, "Derivative FTIR spectroscopy for cluster analysis and classification of morocco olive oils," *Food Chem.*, vol. 124, pp. 1113–1118, 2011.
- [36] R. Benavente, C. Mijangos, J. M. Peren, M. Krumova, and D. Lo, "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly ( vinyl alcohol )," vol. 41, pp. 9265–9272, 2000.
- [37] P. Oliveira, A. Machado, A. M. Ramos, I. Fonseca, F. M. B. Fernandes, A. M. B. do Rego, and J. Vital, "MCM-41 anchored manganese salen complexes as catalysts for limonene oxidation," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 120, pp. 432–440, 2009.
- [38] M. I. Zaki, H. Knözinger, B. Tesche, and G. a H. Mekhemer, "Influence of phosphonation and phosphation on surface acid-base and morphological properties of CaO as investigated by in situ FTIR spectroscopy and electron microscopy.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 303, no. 1, pp. 9–17, Nov. 2006.
- [39] X. Yang, Z. Zhu, Q. Liu, X. Chen, and M. Ma, "Effects of PVA , agar contents , and irradiation doses on properties of PVA / ws-chitosan / glycerol hydrogels made by g - irradiation followed by freeze-thawing," vol. 77, pp. 954–960, 2008.



## 6. Anexos

### Anexo A Programa MATLABTM utilizado para a modelação cinética

#### Função objectivo

```
clear all
global X;
global CA0;
global Cme;
global i;
global k;
global KG;
global eta;
global rop;
%-----
%Constantes do modelo
FAMEt=0.1237;
CA0=0.04122;
Cme=23.5417;
V=0.06;
W=0.1;
rop=332;
npontos=500;
%Dados experimentais
filename='b3.txt';
data=load(filename);
tmed=data(:,1);
ydmed=data(:,2);
%Calculo
tmax=max(tmed);
t(1)=0;
dt=tmax/npontos;
X(1)=0;
fm(1)=0;
yd(1)=0;
for i=1:npontos
    t(i+1)=t(i)+dt;
    placabvp2;
    disp(i);
    robs=(CA0*Cme*W/V)*(eta*k*(1-X(i))/(1+KG*CA0*X(i)));
    X(i+1)=X(i)+robs*dt;
    fm(i+1)=3*CA0*X(i+1);
    yd(i+1)=100*fm(i+1)/FAMEt;
end
%-----
figure;
plot(tmed, ydmed, 'bo', t, yd);
axis([0 tmax 0 100]);
xlabel('t');
ylabel('Yield(%)');
save profile.txt yd -ASCII;
```

#### Função auxiliar

```
function placabvp2
```

```

global X;
global CA0;
global Cme;
global k;
global KG;
global i;
global eta;
%Constantes
k = 0.03;
De0 = 6e-10;
alfa=2.354;
beta=0.336;
gama=0.00031;
KG = 210;
KTs=1;
Kmes=1;
rop = 332;
delta = 0.000264;
%Valor do Módulo de Thiele
De=De0*exp(alfa*KTs*CA0*X(i)/(gama+beta*KTs*CA0*X(i)));
disp(De);
fi = delta*(k*rop*Kmes*Cme/De)^0.5;
%numa grelha inicial de 10 pontos, entre 0 e 1.
solinit = bvpinit(linspace(0.001,1,10),@mat4init);
%Solução)/De)^0.5;
%Estimativa inicial,
sol = bvp4c(@mat4ode,@mat4bc,solinit);
%Gráfico da solução numa grelha de 100 pontos entre 0 e 1.
xint = linspace(0.001, 1);
Sxint = deval(sol, xint);
if i==500
figure;
plot(xint, Sxint(1, :));
axis([0 1 0 1]);
xlabel('z');
ylabel('y');
save my_data1.txt Sxint -ASCII;
end
j = Sxint(2, 100);
eta = j*(1+KG*KTs*CA0*X(i))/fi^2;
%-----
%
%Nested functions
%
function dydx = mat4ode(x,y)
% Sistema de equações diferenciais de 1ª ordem
dydx = [ y(2)
fi^2*y(1)/(1+KG*KTs*CA0*(1-X(i)) * ((X(i)/(1-X(i)))+1-y(1)))];
end
%-----
%
%Condições fronteira
function res = mat4bc(ya,yb)
res = [ ya(2)
yb(1)-1 ];
end
%-----
end %esferabvp
%-----
%

```

```
%Função auxiliar -- estimativa inicial
function yinit = mat4init(x)
    yinit = [ (x^2)
              2*x ];
end
%-----
```

## Anexo B Reacções em batch com membranas catalíticas

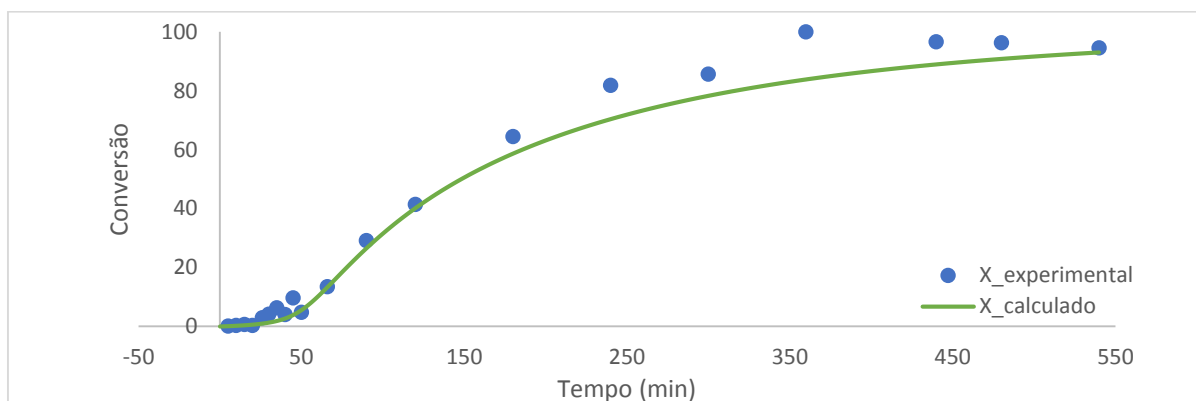


Figura B.1-Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVA\_ES10\_GA\_06\_4A2).

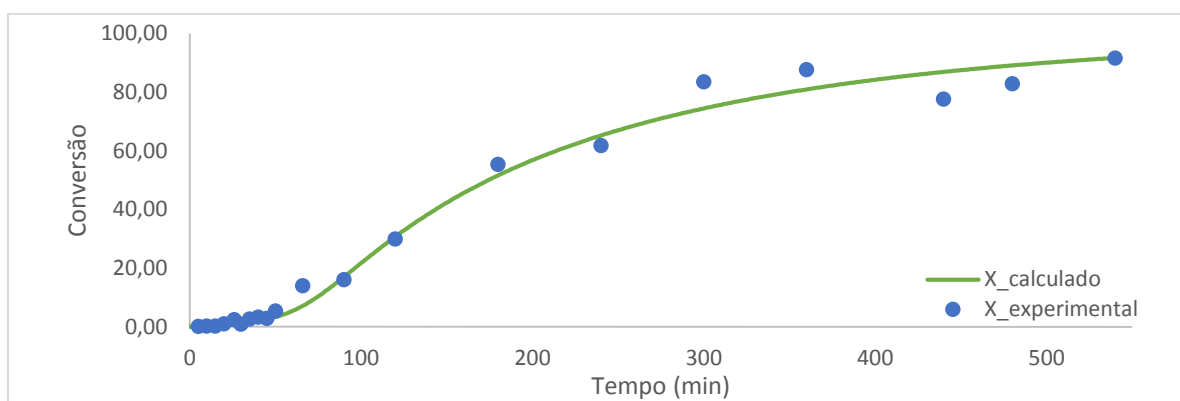


Figura B.2- Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVA\_ES10\_GA\_06\_5B1).

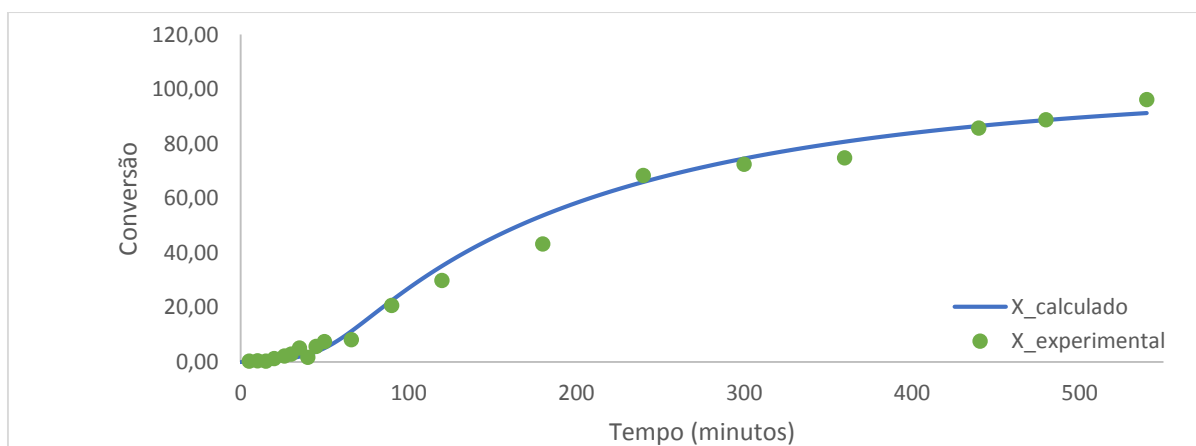


Figura B.3- Variação da conversão experimental e da conversão calculada com tempo (PVA\_ES10\_GA\_06\_12B1).



## Anexo C     Determinação da densidade das membranas catalíticas

*Tabela C.1 - Determinação da densidade das membranas catalíticas.*

<b>Membrana</b>	<b>Massa da membrana (g)</b>	<b>Diâmetro (cm)</b>	<b>Espessura (cm)</b>	<b>Volume (cm<sup>3</sup>)</b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>PVA_ES10_GA_06_4A2</b>	3,37	7	0,048	1,818	1,853
<b>PVA_ES10_GA_06_5B1</b>	3,37	7	0,045	1,739	1,937
<b>PVA_ES10_GA_06_12B1</b>	3,37	7	0,053	2,032	1,658
<b>PVA_ES10_GA_06_24B1</b>	3,37	7	0,024	0,924	3,649